

## 重要食用林产品中农药多残留快速检测方法的研究

罗 亮<sup>1</sup>, 岳永德<sup>2\*</sup>, 汤 锋<sup>2</sup>, 刘川琴<sup>3</sup>

(1. 安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036; 2. 国际竹藤网络中心, 北京 100102; 3. 安徽省庐江地震台, 庐江 231511)

**摘 要:** 建立了重要食用林产品(竹笋、香菇)中的农药多残留快速检测方法。对现下较常用的 QuEChERS 法进行改进, 应用于检测方法中, 通过 GC-MS-SIM 方法对有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯等 34 种农药进行检测。该方法在竹笋中的平均回收率为 71.9%~112.5%, 变异系数为 0.5%~18.5%; 香菇中的平均回收率为 70.1%~122.8%, 变异系数为 1.7%~18.9%。本方法处理一个样品耗时仅 1.5~2 h, 方法的平均回收率、变异系数等都能满足当前的农药残留分析要求。

**关键词:** 食用林产品; 竹笋; 香菇; GC-MS-SIM; 农药多残留分析

中图分类号: X592; S481.8

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2011)01-0072-09

### Quick detection of pesticide multi-residue in important silvan foods

LUO Liang<sup>1</sup>, YUE Yong-de<sup>2</sup>, TANG Feng<sup>2</sup>, LIU Chuan-qin<sup>3</sup>

(1. School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036;

2. Internation Center for Bamboo & Rattan, Beijing 100102;

3. Lujiang Seismostation of Chaohu City, Anhui Province, Lujiang 231511)

**Abstract:** A method for detecting 34 pesticide residues in eatable silvan foods by SIM-GC-MS was developed, based on the modified QuEchERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) for sample preparation. The fortified recoveries of 34 pesticides have a range from 71.9% to 112.5% and the RSD( relative standard deviation) of 0.5%—18.5% in bamboo shoots, and with recoveries of 70.1%—122.8% and RSD of 1.7%—18.9% in mushroom. The method consumes about 1.5 to 2 h for a sample preparation, and its fortified recoveries, RSD are all according with the pesticide multi-residue's demands.

**Key words:** eatable silvan foods; bamboo shoot; mushroom; GC-MS-SIM; pesticide multi-residue analysis

中国食用林产品远销海外, 天然产品已远远不能满足人们的需求, 而从目前大量的种植情况来看, 农药残留问题是影响我国竹笋、香菇等重要林产品出口的主要因素。日本、欧盟分别是中国农产品的第 1、第 2 大出口市场, 约占农产品总出口额的 43.3%, 仅日本就占约 1/3。以日本、欧盟为主销市场的出口企业, 分别占农产品出口企业总数的 38% 和 27%, 而目前我国竹笋、香菇的相关标准中大部分农药残留限量都高于欧盟标准<sup>[1]</sup>, 日本、欧盟食品安全新法规的出台, 进一步提高了中国农产品出口的技术门槛<sup>[2-3]</sup>, 势必削弱我国农产品出口竞争力, 直接影响农民增收、农业生产和农产品加工,

对优势农产品出口产生重大影响。竹笋、香菇等食用林产品本是天然无污染食品, 近几年来, 随着集约经营程度的提高, 化肥和农药的大量施用, 工业等其它行业对环境的污染影响加大, 我国出口的竹笋、香菇及其制品, 因其中农药残留超标问题屡次遭到欧盟、日本的退货<sup>[4-5]</sup>, 使生产者蒙受了巨大的损失, 因此, 积极推进有机农业的发展, 以保护和恢复良好的竹笋、香菇产地生态环境, 从根本上确保林产品质量安全已成为人们不容忽视的问题。

作者采用改进的 QuEchERS 法作为样品前处理方法, GC-MS-SIM 方式检测食用林产品中 34 种农药的多残留检测方法, 希望能给今后的农药残留检

收稿日期: 2010-03-16

基金项目: 国家林业公益性科研专项(200804014)和国家林业局林业科学技术研究项目(2006-44)共同资助。

作者简介: 罗亮, 男, 硕士。

\* 通讯作者: 岳永德, 男, 教授, 博士生导师。E-mail: yueyd@icbr.ac.cn

测工作提供一定的参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 主要仪器与试剂

Agilent 公司 6890N-5973N 气-质联用仪, 配 7683 自动进样器, 色谱柱为 DB-1MS, 30 m×0.25 mm I.D.0.25 μm, HC3515 高速离心机,KQ-250E 超声波震荡器,QL-901 涡旋混合器, 食品搅碎机。

乙腈, 色谱纯, 醋酸, 无水醋酸钠, 无水硫酸镁, 固相吸附剂 PSA 均为分析纯; 农药标准品分别购自国家农药质量监督检验中心(北京), 农药质量监督检验中心(沈阳), 天津大沽化工厂, 江苏省微量元素研究所, 用乙腈分别配成 10 mg·kg<sup>-1</sup> 的储备液, 根据需要稀释成不同浓度药液备用。

### 1.2 样品的制备

称取 500 g 样品, 用食品搅碎机搅碎, 称取 200 g 放入冰箱 4℃ 保存; 准确称取搅碎后的样品 5 g 置于 50 mL 离心管中, 加入混合标准样品, 平衡 1 h。加入含 1% HAc 的乙腈溶液 10 mL, 剧烈振荡 1 min, 再加入 2 g NaAc 和 3 g 无水 MgSO<sub>4</sub>, 超声波

振荡 3 min 后, 以 4 500 r·min<sup>-1</sup>, 离心 10 min, 将上清液倒入另一离心管中。在残渣中加入含 1% HAc 的乙腈溶液 10 mL, 涡旋 1 min 后再次超声波提取 3 min, 以 4 500 r·min<sup>-1</sup>, 离心 10 min, 将 2 次提取的上清液合并, 从中吸取 4 mL 到 10 mL 离心管中, 加 100 mg 固相吸附剂 PSA 和 300 mg 无水 MgSO<sub>4</sub>, 振摇 1 min, 以 4 500 r·min<sup>-1</sup>, 离心 10 min, 用移液枪吸取上清液 1 mL 至进样瓶中, 待 GC-MS 检测。

### 1.3 气相色谱-质谱测定条件

**1.3.1 气相色谱条件** 载气为氦气; 柱流速 1.0 mL·min<sup>-1</sup>, 进样口温度为 240℃, 脉冲不分流进样; 进样量 1 μL; 柱升温程序: 初始温度 60℃, 保持 1 min, 以 15℃·min<sup>-1</sup> 的速率升温至 150℃, 以 5℃·min<sup>-1</sup> 的速率升至 200℃, 保持 5 min, 再以 20℃·min<sup>-1</sup> 的速率升至 260℃, 保持 15 min。

**1.3.2 质谱条件** 色谱-质谱接口温度为 250℃; 离子源温度为 230℃; 四极杆温度为 150℃; 离子化方式为 EI; 电子能量为 70 eV; 质谱检测方式为选择离子监测, 条件见表 1。

表 1 选择离子方式下的质谱条件参数

Table 1 Condition for MS

组别 Groups	时间/min Time	离子/m·z <sup>-1</sup> Ions
1	4.00	79,94,95,109,111,126,141,145,185,221,259
2	8.00	79,93,94,109,120,125,136,137,145,179,183,185,221
3	10.50	43,58,59,73,88,102,105,162,
4	12.00	88,89,109,117,125,127,164,166,168,180,181,192,197,209,219,223,277,288
5	14.00	87,109,122,125,131,143,149,158,164,173,181,200,214,215,219,221,229,237,249,254,288,295
6	15.30	109,168,181,219,229,254,262,264,266,268,288,306,326,355
7	16.30	72,91,166,204,238,246,288
8	16.80	115,124,144,160,178,184,187,188,198,199,201,206,212,220,226,234,237,241,269,279,285
9	18.50	57,94,110,121,128,136,181,197,208,230,258,286,289,293,314,351
10	20.00	79,117,134,143,149,162,170,178,192,198,236,239,252,264,271,274,281,299
11	21.30	96,104,117,130,212,213,255,260,283,297,351,367,420
12	22.00	125,167,207,236,241,277,307,399,404
13	22.80	87,105,115,118,130,135,143,148,162,172,189,190,209,235,243,249,299,305,309,328
14	24.10	77,105,162,195,202,240,253,277,283,307,339,406
15	25.25	69,125,128,139,163,173,191,237,250,259,272,307,357,387,422
16	26.10	97,111,139,166,181,187,199,207,208,244,251,258,265,274,300,314,316,318,345,349,422
17	27.20	107,120,136,139,141,159,175,181,192,197,207,208,219,227,251,298,330,356,449
18	28.90	117,132,147,182,261,288,309,361,364
19	31.00	163,181,207,209,243,281,299,372,415
20	33.00	125,167,181,209,225,253,419,503

## 2 结果与分析

### 2.1 定性及定量离子的选择

依据质谱图, 决定每个农药标样的特征离子质量数, 应满足表征某一特定组分的碎片离子丰度应

尽量大, 才能使检测的灵敏度足够, 并且用以表征每个标样的特征离子质量数, 应当尽量不与表征其它标样的特征离子质量数相同。最后根据上述筛选的原则, 选定的各农药特征离子的质荷比见表 2。

表 2 34 种农药的保留时间、特征离子

Table 2 The retention time of 34 pesticides and the characteristic ions of pesticide standard samples

序号 No.	农药 Pesticides	保留时间/min Retention time	定量离子/ $m \cdot z^{-1}$ Quantative ions	定性离子/ $m \cdot z^{-1}$ Qualitative ions	LOQ / $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	LOD / $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	组别 Groups
1	敌百虫 Trichlorphon	7.08	109	145,185,221	36.7	122.2	1
2	苯胺灵 Propham	9.42	93	120,137,179	29.4	98.1	2
3	久效磷 Monocrotophos	12.21	127	109,192,223	31.8	105.9	1
4	戊菌隆 Pencycuron	12.83	125	166,180,209	17.7	59.1	3
5	$\alpha$ -六六六 $\alpha$ -BHC	12.86	181	109,219,288	17.9	59.7	1
6	克百威 Carbofuran	13.27	164	122,131,221	31.6	105.3	2
7	$\beta$ -六六六 $\beta$ -BHC	13.30	219	181,254,288	16.0	53.5	1
8	$\gamma$ -六六六 $\gamma$ -BHC	13.82	181	219,254,288	13.3	44.5	2
9	$\delta$ -六六六 $\delta$ -BHC	14.02	219	109,181,254	14.5	48.4	2
10	五氯硝基苯 Quintozene	14.17	237	214,249,295	28.8	95.9	3
11	百菌清 Chlorothalonil	14.47	266	109,168,229	28.3	94.2	2
12	氟除草 Fluchloralin	14.92	306	264,326,355	13.3	44.3	3
13	异稻瘟净 Iprobenfos	15.29	91	204,246,288	30.0	96.5	2
14	抗蚜威 Pirimicarb	15.31	166	72,238	19.8	65.9	1
15	乙烯菌核利 Vinclozolin	16.19	212	198,241,285	25.9	85.9	2
16	甲草胺 Alachlor	16.47	160	188,237,269	19.6	65.2	2
17	扑草净 Prometryne	16.52	241	184,199,226	37.7	125.8	3
18	甲霜灵 Metalaxyl	16.55	206	220,234,279	24.2	80.5	1
19	毒死蜱 Chlorpyrifos	17.89	197	258,314,351	17.8	59.2	1
20	二甲戊乐灵 Pendimethalin	19.21	252	162,192,281	14.1	46.9	2
21	氟虫腈 Fipronil	19.75	367	213,351,420	12.5	41.5	3
22	腐霉利 Procymidone	19.98	96	212,255,283	18.5	61.5	1
23	灭菌灵 Folpet	20.86	130	148,243,299	25.7	85.7	1
24	萎锈灵 Carboxin	22.32	143	87,115,235	19.6	65.4	1
25	噻嗪酮 Bupofezin	23.03	105	172,249,305	14.5	49.3	3
26	$\beta$ -硫丹 $\beta$ -endosulfan	23.35	195	277,339,406	16.2	53.9	1
27	抑食肼 RH-5849	24.24	105	77,240	24.9	82.8	3
28	硫丹硫酸酯 Endosulfan sulfate	24.48	272	237,387,422	15.8	52.7	2
29	$\alpha$ -硫丹 $\alpha$ -endosulfan	24.50	241	277,307,404	17.7	59.1	2
30	联苯菊酯 Bifenthrin	26.15	181	139,166,422	16.9	56.4	2
31	甲氰菊酯 Fenpropathrin	26.17	97	181,256,349	12.4	41.5	1
32	三氯杀螨砜 Tetradifon	26.38	356	159,175,229	17.6	58.7	2
33	高效氯氟氰菊酯 1 $\lambda$ -cyhalothrin1	27.13	181	197,208,449	27.9	93.2	1
34	高效氯氟氰菊酯 2 $\lambda$ -cyhalothrin2	27.42	181	197,208,449	16.7	55.8	1

注: 高效氯氟氰菊酯 1、2 为 2 种异构体。Note: Lambadacyhalothrin 1 and 2 are of isomers.

表 3 34 种农药的标准曲线和相关系数  
Table 3 The regression equation and correlation coefficient of 34 pesticides

序号 No.	农药 Pesticides	线性方程 Linear equations	相关系数 Correlation coefficients
1	敌百虫 Trichlorphon	$Y=60\ 362X-2\ 418.5$	0.996 7
2	苯胺灵 Propham	$Y=26\ 072X+480.14$	0.998 7
3	久效磷 Monocrotophos	$Y=53\ 734X-41676$	0.984 9
4	戊菌隆 Pencycuron	$Y=96\ 746X-20810$	0.998 1
5	$\alpha$ -六六六 $\alpha$ -BHC	$Y=44\ 556X+2590.9$	0.997 2
6	克百威 Carbofuran	$Y=37\ 460X-10844$	0.996 5
7	$\beta$ -六六六 $\beta$ -BHC	$Y=54\ 004X+1331.7$	0.995 0
8	$\gamma$ -六六六 $\gamma$ -BHC	$Y=40\ 270X-4206.3$	0.999 8
9	$\delta$ -六六六 $\delta$ -BHC	$Y=49\ 963X-4939$	0.999 5
10	五氯硝基苯 Quintozene	$Y=39\ 920X-9502.3$	0.996 7
11	百菌清 Chlorothalonil	$Y=7\ 091.7X-6158.4$	0.989 6
12	氟消草 Fluchloralin	$Y=8\ 125.1X-1555.8$	0.999 0
13	异稻瘟净 Iprobenfos	$Y=14\ 080X+5997.2$	0.994 6
14	抗蚜威 Pirimicarb	$Y=4\ 791.8X+366.38$	0.999 6
15	乙烯菌核利 Vinclozolin	$Y=1\ 783.7X-437.78$	0.999 9
16	甲草胺 Alachlor	$Y=10\ 832X-1455.5$	0.999 7
17	扑草净 Prometryne	$Y=2\ 980.5X-976.88$	0.999 7
18	甲霜灵 Metalaxyl	$Y=2\ 703.7X-104.04$	0.998 5
19	毒死蜱 Chlorpyrifos	$Y=39\ 554X-3502.9$	0.999 6
20	二甲戊乐灵 Pendimethalin	$Y=7\ 222.8X-2582.1$	0.999 3
21	氟虫腈 Fipronil	$Y=8\ 650.7X-2286$	0.999 6
22	腐霉利 Procyimdone	$Y=6\ 274.9X-212.58$	0.999 8
23	灭菌灵 Folpet	$Y=42\ 607X-7373.4$	0.999 6
24	萎锈灵 Carboxin	$Y=6\ 748.7X-4296.6$	0.994 9
25	噻嗪酮 Bupofezin	$Y=77\ 861X-9054.8$	0.999 6
26	$\beta$ -硫丹 $\beta$ -endosulfan	$Y=26\ 258X-1771.9$	0.999 9
27	抑食肼 RH-5849	$Y=158\ 689X-39071$	0.995 6
28	硫丹硫酸酯 Endosulfan sulfat	$Y=9\ 881.2X-1186.7$	0.999 5
29	$\alpha$ -硫丹 $\alpha$ -endosulfan	$Y=22\ 181X+1548.2$	0.999 7
30	联苯菊酯 Bifenthrin	$Y=180\ 646X+42686$	0.999 4
31	甲氰菊酯 Fenpropathrin	$Y=107\ 693X+63772$	0.998 7
32	三氯杀螨砜 Tetradifon	$Y=22\ 042X+18681$	0.988 5
33	高效氯氟氰菊酯 1 $\lambda$ -cyhalothrin1	$Y=38\ 756X-12979$	0.995 5
34	高效氯氟氰菊酯 2 $\lambda$ -cyhalothrin2	$Y=53\ 128X-19289$	0.995 3

## 2.2 方法的最低检测限(LOD)与定量限(LOQ)

最低检测限是农药残留分析中评估方法有效性的重要指标之一,当分析方法的检测限明显低于样品中的 MRL 值时,才可对样本中待测物在最大残留限量水平下进行准确测定。最低检出限是在色谱图上可清楚确认的分析目的物色谱峰的下限。通常为噪音的 3 倍( $SIG/N=3$ ),本试验研究了 34 种农药的最低检测限(LOD)以及定量限(LOQ)见表 2。

## 2.3 标准曲线和相关系数

准确配置含量分别为 0.1、0.5、1.5 和 10  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  的 34 种农药的混合标样,按 1.3 所述进行检测,得到各农药含量对峰面积的校正曲线,结果见表 3。

## 2.4 方法的回收率与精密度

对 34 种农药在不同基质中做加标回收试验,每种基质做 0.2、1、2  $\text{mg}/\text{kg}$  3 个添加浓度,每组样品做 1 个空白对照,1 个基质加标回收,3 个重复

试验, 利用保留时间和特征离子定性, 以基质加标进行校正, 计算回收率, 表 4、表 5 为竹笋、香菇在 3 个添加水平下的回收率及 RSD 值。图 1 为标液图谱; 图 2 为竹笋空白图谱和竹笋基质添加图谱; 图 3 为香菇空白样品图谱和香菇基质添加图谱。猕

猴桃、板栗、山楂的图谱与之类似, 故略去。由图可见, 竹笋、香菇的化学成分对本方法的农药残留分析基本没有影响且农药标准溶液峰形较好, 因此该实验条件可准确定性、定量。

表 4 方法回收率与精密度(竹笋)

Table 4 The recovery and precision of the method (bamboo shoot)

序号 No.	农药名称 Name of pesticides	不同添加水平的回收率与 RSD Recoveries and RSD in different fortified levels					
		0.2 mg·kg <sup>-1</sup>		1 mg·kg <sup>-1</sup>		2 mg·kg <sup>-1</sup>	
		回收率/% Recovery	RSD/%	回收率/% Recovery	RSD/%	回收率/% Recovery	RSD/%
1	敌百虫 Trichlorphon	77.6	4.6	99.4	9.1	71.9	5.6
2	苯胺灵 Protham	94.6	2.6	87.6	10.5	78.1	7.4
3	久效磷 Monocrotophos	90.6	10.4	90.1	0.5	81.8	15.4
4	戊菌隆 Pencycuron	84.3	4.8	92.2	5.9	83.2	5.1
5	α-六六六 α-BHC	78.9	5.2	93.8	2.2	78.7	4.0
6	克百威 Carbofuran	99.3	17.1	76.0	17.1	84.7	4.2
7	β-六六六 β-BHC	92.8	6.9	102.2	5.9	82.4	2.2
8	γ-六六六 γ-BHC	71.6	13.4	80.1	18.5	85.7	6.9
9	δ-六六六 δ-BHC	95.4	7.6	98.4	18.4	90.5	8.8
10	五氯硝基苯 Quintozene	82.3	13.7	88.0	5.3	93.4	9.5
11	百菌清 Chlorothalonil	80.1	6.8	101.5	15.6	85.9	13.9
12	氟消草 Fluchloralin	102.9	4.3	82.3	8.8	82.6	9.9
13	异稻瘟净 Iprobenfos	71.6	9.8	109.5	12.4	86.7	6.7
14	抗蚜威 Pirimicarb	88.9	12.0	102.9	15.7	88.9	5.0
15	乙烯菌核利 Vinclozolin	87.2	4.7	88.9	8.5	89.8	8.4
16	甲草胺 Alachlor	79.2	6.7	79.8	14.6	85.3	7.1
17	扑草净 Prometryne	88.0	3.4	83.3	7.1	79.6	4.7
18	甲霜灵 Metalaxyl	99.7	9.1	104.3	6.4	88.1	5.0
19	毒死蜱 Chlorpyrifos	87.4	3.4	77.1	9.2	108.3	8.1
20	二甲戊乐灵 Pendimethalin	80.1	5.9	112.5	2.6	96.8	2.4
21	氟虫腈 Fipronil	82.0	1.4	93.1	2.5	89.5	11.6
22	腐霉利 Procydione	85.4	2.1	84.5	18.3	78.9	5.3
23	灭菌灵 Folpet	79.8	16.9	72.3	6.9	100.9	9.1
24	萎锈灵 Carboxin	82.9	10.0	82.8	16.8	105.3	4.4
25	噻嗪酮 Bupofezin	89.3	5.2	90.1	8.4	72.8	9.9
26	β-硫丹 β-endosulfan	83.6	6.0	85.4	2.9	91.3	4.8
27	抑食肼 RH-5849	98.9	14.2	88.8	10.8	88.3	4.9
28	硫丹硫酸酯 Endosulfan sulfate	86.5	14.6	75.6	4.8	86.9	8.6
29	α-硫丹 α-endosulfan	98.7	3.6	80.2	5.5	83.9	4.8
30	联苯菊酯 Bifenthrin	85.2	7.5	88.9	12.9	84.3	2.2
31	甲氰菊酯 Fenprothrin	80.6	8.6	102.9	4.4	91.7	2.3
32	三氯杀螨砜 Tetradifon	101.2	4.3	84.3	13.5	85.8	5.2
33	高效氯氟氰菊酯 1λ-cyhalothrin1	80.2	14.3	97.4	6.0	91.4	7.6
34	高效氯氟氰菊酯 2λ-cyhalothrin2	97.3	13.2	104.2	9.6	90.0	7.0

## 2.5 基质适用性的研究

通过对板栗、猕猴桃、山楂等基质做添加回收试验, 研究本方法的基质适用性, 结果如表 6。

## 2.6 实际样品的检测

从市场购买的可食用林产品, 包括竹笋、香菇、

猕猴桃、板栗和山楂, 依照本研究建立的前处理、分析方法, 检测 34 种农药在其中的残留水平。分析结果表明, 从市售的香菇中检测到五氯硝基苯, 其含量为  $8.4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 板栗中检测到灭菌灵, 含量为  $3.4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; 均低于国家相关标准规定。

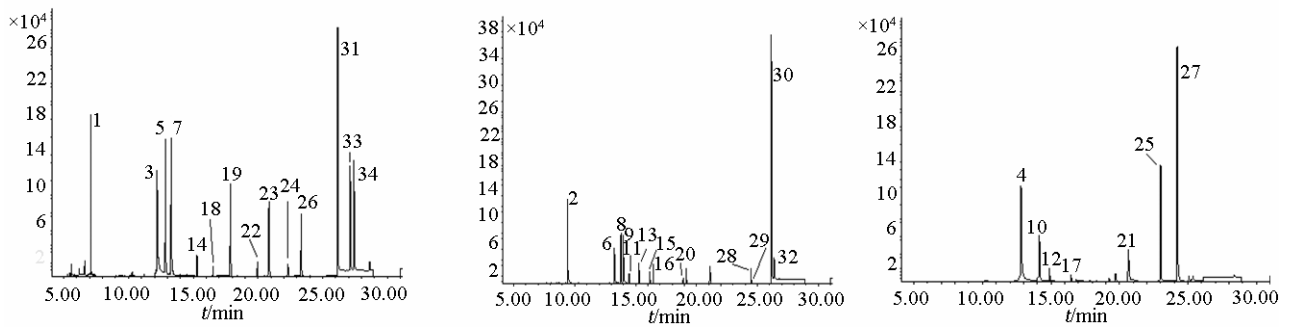
表 5 方法回收率与精密度(香菇)  
Table 5 The recovery and precision of the method (mushroom)

序号	农药名称 Name of pesticides	不同添加水平的回收率与 RSD Recoveries and RSD in different fortified levels					
		0.2 mg·kg <sup>-1</sup>		1 mg·kg <sup>-1</sup>		2 mg·kg <sup>-1</sup>	
		回收率/% Recovery	RSD/%	回收率/% Recovery	RSD/%	回收率/% Recovery	RSD/%
1	敌百虫 Trichlorphon	87.8	12.7	86.7	13.9	75.4	18.8
2	苯胺灵 Protham	84.2	6.6	97.5	1.8	92.2	9.7
3	久效磷 Monocrotophos	85.7	9.8	91.7	17.8	86.1	6.4
4	戊菌隆 Pencycuron	99.2	2.9	89.8	7.0	95.8	1.5
5	$\alpha$ -六六六 $\alpha$ -BHC	85.4	8.0	104.5	16.8	82.5	13.5
6	克百威 Carbofuran	99.3	17.1	91.5	11.9	99.3	4.3
7	$\beta$ -六六六 $\beta$ -BHC	93.2	10.6	102.3	5.2	89.6	13.4
8	$\gamma$ -六六六 $\gamma$ -BHC	91.9	6.3	85.3	9.5	95.5	7.4
9	$\delta$ -六六六 $\delta$ -BHC	86.0	11.8	72.7	3.1	99.0	6.3
10	五氯硝基苯 Quintozene	103.5	5.2	102.2	6.7	92.0	6.1
11	百菌清 Chlorothalonil	86.8	7.3	85.4	6.2	72.4	4.1
12	氟消草 Fluchloralin	70.1	2.7	88.1	6.4	107.7	3.8
13	异稻瘟净 Iprobenfos	79.8	6.0	91.9	6.7	101.9	5.1
14	抗蚜威 Pirimicarb	71.9	7.1	99.5	8.7	82.2	14.4
15	乙烯菌核利 Vinclozolin	78.9	10.0	79.4	8.1	94.7	4.6
16	甲草胺 Alachlor	86.4	7.9	88.3	4.2	97.1	3.6
17	扑草净 Prometryne	78.5	13.5	113.2	14.2	94.5	2.9
18	甲霜灵 Metalaxyl	98.0	2.0	75.8	11.3	95.0	8.9
19	毒死蜱 Chlorpyrifos	84.1	15.1	99.2	2.6	90.3	16.3
20	二甲戊乐灵 Pendimethalin	78.7	6.1	93.6	4.3	91.6	13.5
21	氟虫腴 Fipronil	83.4	11.7	95.5	5.5	104.1	10.1
22	腐霉利 Procymidone	87.6	6.0	79.4	2.0	93.4	16.2
23	灭菌灵 Folpet	83.3	8.1	72.6	3.0	83.8	15.2
24	菱锈灵 Carboxin	84.5	5.5	96.2	11.6	94.1	17.1
25	噻嗪酮 Bupofezin	95.7	13.7	71.9	3.0	115.4	18.9
26	$\beta$ -硫丹 $\beta$ -endosulfan	79.2	12.3	86.6	13.4	96.8	15.0
27	抑食肼 RH-5849	122.8	3.9	104.4	9.8	89.2	9.9
28	硫丹硫酸酯 Endosulfan sulfate	85.1	12.0	94.1	6.4	105.1	9.6
29	$\alpha$ -硫丹 $\alpha$ -endosulfan	92.0	6.0	84.0	5.4	101.8	2.9
30	联苯菊酯 Bifenthrin	100.3	4.0	88.9	12.9	104.1	5.5
31	甲氰菊酯 Fenprothrin	95.9	12.5	95.2	11.9	95.5	6.3
32	三氯杀螨砜 Tetradifon	97.7	10.5	70.3	3.8	73.1	3.7
33	高效氯氟氰菊酯 1 $\lambda$ -cyhalothrin1	101.2	13.4	97.5	3.6	85.1	15.3
34	高效氯氟氰菊酯 2 $\lambda$ -cyhalothrin2	99.2	5.0	85.8	1.7	86.0	16.0

### 3 讨论

本试验通过对 QuEChERS<sup>[6-7]</sup>法的改进, 使用含 1%HAC 的乙腈溶液对样品提取两次, 再通过固相吸附剂 PSA 对样品净化, 使用气质联用仪的 SIM 扫描方式, 检测可食用林产品中的农药残留, 结果显示 34 种农药在竹笋、香菇、猕猴桃、板栗中均有较好的回收率及 RSD 值; 在山楂中有百菌清未检

出, 可能与其基质复杂性、该农药较易吸附有关。通过分析实验结果得出, 对水分含量较高的香菇、猕猴桃与水分含量较少的板栗, 糖分含量较高的板栗、山楂与糖分含量较少的香菇, 色素含量较高的山楂与色素含量较低的竹笋等, 检测结果并没有明显差异。因此本实验方法对于不同水分、色素和糖分含量的食用林产品中的农药残留分析具有较好的适用性, 能够满足当前农药残留检测的要求。



1. 敌百虫; 2. 苯胺灵; 3. 久效磷; 4. 戊菌隆; 5.  $\alpha$ -六六六; 6. 克百威; 7.  $\beta$ -六六六; 8.  $\gamma$ -六六六; 9.  $\delta$ -六六六; 10. 五氯硝基苯; 11. 百菌清; 12. 氟消草; 13. 异稻瘟净; 14. 抗蚜威; 15. 乙烯菌核利; 16. 甲草胺; 17. 扑草净; 18. 甲霜灵; 19. 毒死蜱; 20. 二甲戊乐灵; 21. 氟虫腈; 22. 腐霉利; 23. 灭菌丹; 24. 萎锈灵; 25. 噻嗪酮; 26.  $\beta$ -硫丹; 27. 抑食肼; 28. 硫丹硫酸酯; 29.  $\alpha$ -硫丹; 30. 联苯菊酯; 31. 甲氰菊酯; 32. 三氯杀螨砒; 33. 高效氯氟氧菊酯 1; 34. 高效氯氟氧菊酯 2。下同

1. trichlorophon; 2. prothion; 3. monocrotophos; 4. pencycuron; 5.  $\alpha$ -BHC; 6. carbofuran; 7.  $\beta$ -BHC; 8.  $\gamma$ -BHC; 9.  $\delta$ -BHC; 10. quintozone; 11. chlorothalonil; 12. fluchloralin; 13. iprobenfos; 14. pirimicarb; 15. Vinclozolin; 16. alachlor; 17. prometryne; 18. metalaxyl; 19. chlorpyrifos; 20. pendimethalin; 21. fipronil; 22. procymidone; 23. folpet; 24. carboxin; 25. buprofezin; 26.  $\beta$ -endosulfan; 27. RH-5849; 28. endosulfan sulfate; 29.  $\alpha$ -endosulfan; 30. bifenthrin; 31. fenpropathrin; 32. tetradifon; 33.  $\lambda$ -cyhalothrin; 34.  $\lambda$ -cyhalothrin. The same below

图 1 34 种农药标准样品色谱图

Figure 1 Chromatogram of 34 standard samples of pesticides

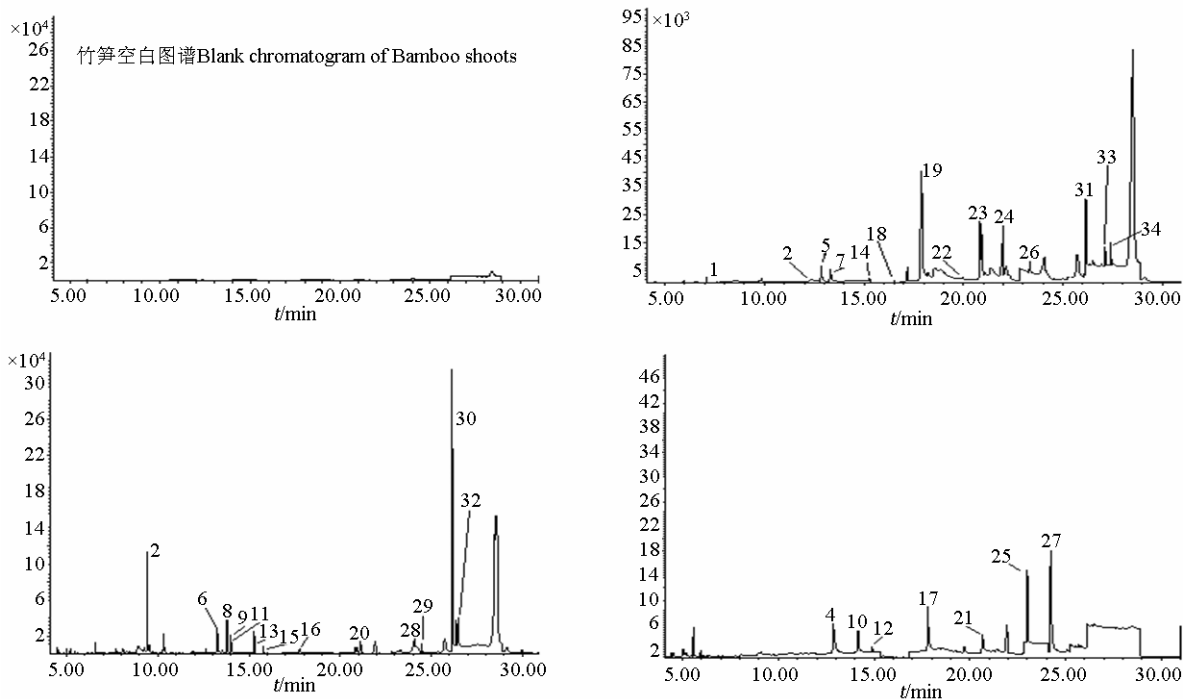


图 2 1 mg·kg<sup>-1</sup>添加浓度竹笋中图谱

Figure 2 Chromatogram of bamboo shoot spiked with 1 mg·kg<sup>-1</sup> pesticides

表 6 34 种农药在不同基质中的添加回收结果 (添加浓度  $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )  
Table 6 The recovery of 34 pesticides in different matrixes

序号 No.	农药 Pesticides	猕猴桃 Kiwi fruit		山楂 Maybush		板栗 Chinese chestnut	
		回收率/% Recovery	RSD/%	回收率/% Recovery	RSD/%	回收率/% Recovery	RSD/%
1	敌百虫 Trichlorphon	79.2	10.4	91.4	13.6	112.9	18.8
2	苯胺灵 Propham	92.3	5.7	78.3	11.0	82.6	4.3
3	久效磷 Monocrotophos	75.1	19.2	102.3	18.4	111.5	12.0
4	戊菌隆 Pencycuron	98.7	6.8	78.1	14.0	84.1	7.1
5	$\alpha$ -六六六 $\alpha$ -BHC	85.5	8.4	83.2	6.8	83.4	14.8
6	克百威 Carbofuran	104.4	8.7	78.4	5.4	87.6	2.8
7	$\beta$ -六六六 $\beta$ -BHC	86.6	3.0	83.0	4.0	81.0	8.3
8	$\gamma$ -六六六 $\gamma$ -BHC	94.3	2.3	87.0	6.7	85.1	4.1
9	$\delta$ -六六六 $\delta$ -BHC	96.0	4.1	78.5	9.1	86.1	4.1
10	五氯硝基苯 Quintozene	101.6	16.0	79.0	12.2	90.0	14.8
11	百菌清 Chlorothalonil	95.3	13.7	—	—	88.9	2.8
12	氟消草 Fluchloralin	95.5	4.4	77.0	6.5	89.0	9.0
13	异稻瘟净 Iprobenfos	84.7	17.8	75.6	7.6	95.8	1.8
14	抗蚜威 Pirimicarb	95.0	9.0	103.3	8.8	100.5	5.6
15	乙烯菌核利 Vinclozolin	84.8	6.1	76.6	18.8	92.1	2.0
16	甲草胺 Alachlor	100.7	8.3	70.3	5.6	83.9	5.9
17	扑草净 Prometryne	90.6	11.2	90.0	15.2	88.3	9.2
18	甲霜灵 Metalaxyl	86.5	14.9	91.4	15.4	82.1	10.0
19	毒死蜱 Chlorpyrifos	91.5	3.8	82.8	12.9	100.7	8.6
20	二甲戊乐灵 Pendimethalin	114.1	17.8	78.5	3.6	101.2	4.3
21	氟虫腈 Fipronil	106.5	4.6	83.0	8.2	78.5	9.2
22	腐霉利 Procymidone	90.5	3.8	93.1	2.7	76.5	13.6
23	灭菌灵 Folpet	93.8	11.6	92.5	4.5	76.6	7.2
24	萎锈灵 Carboxin	79.5	12.8	89.6	8.0	107.5	4.5
25	噻嗪酮 Bupofezin	92.3	4.5	88.7	7.2	77.4	8.5
26	$\beta$ -硫丹 $\beta$ -endosulfan	89.5	4.2	80.1	3.3	86.3	6.8
27	抑食肼 RH-5849	101.9	6.0	91.3	2.0	88.1	6.7
28	硫丹硫酸酯 Endosulfan sulfate	96.2	11.3	76.8	11.7	86.7	3.7
29	$\alpha$ -硫丹 $\alpha$ -endosulfan	99.7	8.8	84.8	10.9	77.6	3.7
30	联苯菊酯 Bifenthrin	112.4	11.7	75.4	8.0	85.1	1.7
31	甲氰菊酯 Fenpropathrin	103.7	3.6	80.9	1.8	87.1	2.2
32	三氯杀螨砜 Tetradifon	96.2	16.8	90.5	3.9	86.2	3.3
33	高效氯氟氰菊酯 1 $\lambda$ -cyhalothrin1	97.3	12.6	79.3	4.0	89.8	7.7
34	高效氯氟氰菊酯 2 $\lambda$ -cyhalothrin2	85.7	18.1	71.0	5.8	86.5	5.9

我国的食用林产品产业发展迅猛, 在出口创汇等方面有着极其重要的作用。从目前大量种植、销售的情况来看, 农药残留问题是影响其出口的重要

因素之一。本研究建立的可食用林产品中 34 种农药的多残留检测方法, 希望能给今后的农药残留检测工作提供一定的参考。



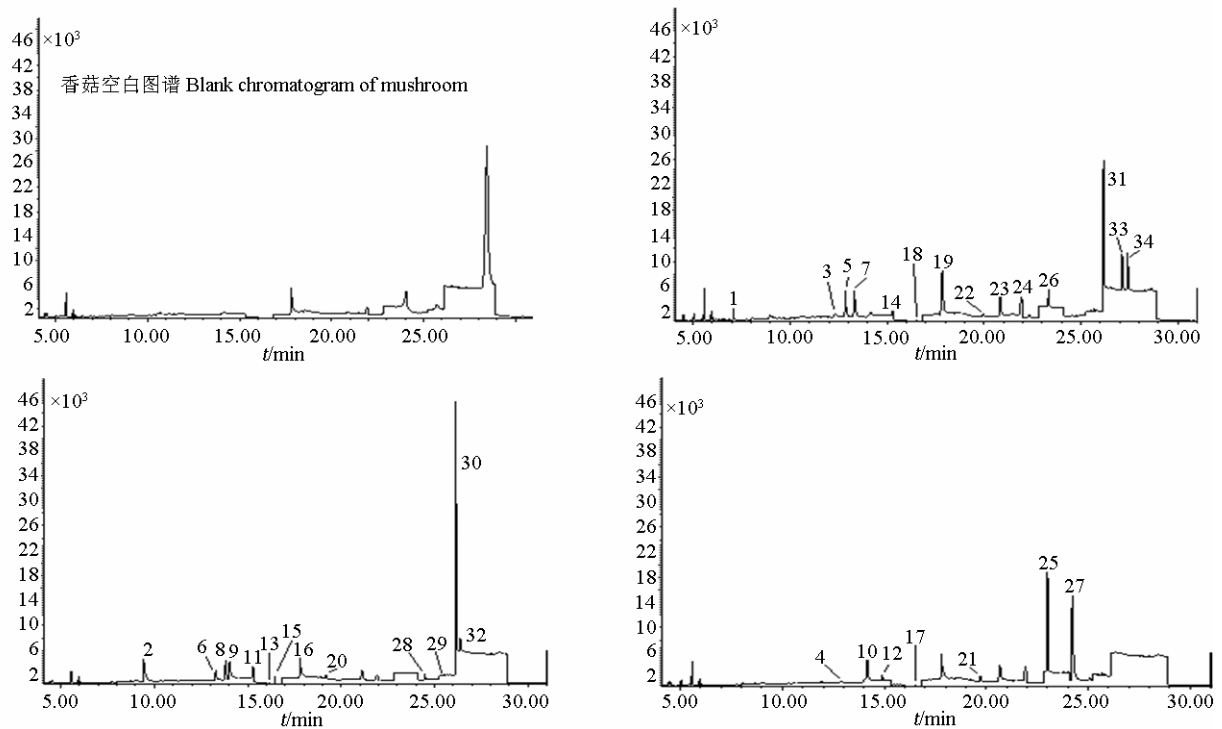


图 3  $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  添加浓度香菇中的图谱

Figure 3 Chromatogram of mushroom spiked with  $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  pesticides

### 参考文献:

- [1] 周小锋, 田晖. 中国与欧盟农药残留状况标准比较研究[J]. 内蒙古农业科技, 2006(2): 4-5; 26.
- [2] 焦朝霞, 赵红娟. 从日本肯定列表制度看中日农产品贸易[J]. 黑龙江对外经贸, 2007(4): 32-33.
- [3] 胡新龙, 缪南生, 龙路芳. 日本肯定列表制度的实施对中国蔬菜出口日本的影响和应对之策[J]. 江西农业学报, 2007, 19(3): 125-127.
- [4] 杨勇. 北京猕猴桃、香梨、广梨检出农药残留[J]. 农产品市场周刊, 2005(5): 25.
- [5] 白秀萍. 中国产鲜香菇残留农药超标暂停对日出口[J]. 世界林业动态, 2007(1): 4.
- [6] Lehotay S J. Quick, easy, cheap, rugged and safe (QuEChERS) approach for determining pesticide residues[J]. Pesticide Analysis in Methods in Biotechnology, 2004, 11: 6-9.
- [7] Anastassiades M. Recovery studies using the QuEChERS method[J]. Chemisches und Veterinaruntersuchungsamt Stuttgart, 2004, 1: 1-13.