气相色谱法/三重四极杆质谱测定番茄酱中72种农药残留量

尚德军[1]，魏　帅[2,*]，李世雨[1]
(1.新疆出入境检验检疫局技术中心，新疆 乌鲁木齐　830063；
2.新疆农业大学食品科学与药学学院，新疆 乌鲁木齐　830052)

摘　要：采用气相色谱法/三重四极杆质谱分析技术，通过全扫描、子离子扫描和选择离子扫描，确定甲胺磷等72种农药二级质谱分析时适用的标准工作液质量浓度、SRM监测离子对、质谱采集时间窗口，以及碰撞能量等质谱参数；与QueChers样品前处理方法结合，开发出了番茄酱中多农残快速检测的气相色谱-质谱/质谱分析方法。方法表明：在线性范围5～2000μg/L内，72种农药的线性相关系数均大于0.99；3个水平的添加回收实验结果表明，低水平的加标条件下95.8%的农药回收率为80%～120%，87.5%的农药相对标准偏差(RSD)小于15%；检出限(R_{SN}=3)和定量限(R_{SN}=10)分别为0.04～7.5μg/kg和0.1～12.9μg/kg。该方法灵敏度高、实现了低含量的定量分析、准确可靠，满足农药残留分析的要求。

关键词：气相色谱法/三重四极杆质谱；番茄酱；农药残留

Determination of 72 Pesticide Residues in Tomato Paste by TSQ QUANTUMN-GC

SHANG De-jun[1]，WEI Shuai[2,*]，LI Shi-yu[1]
(1. Technique Center of Xinjiang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Ürümqi　830063, China；
2. College of Food Science and Pharmaceutical, Xinjiang Agricultural University, Ürümqi　830052, China)

Abstract：A novel method was developed for the determination of 72 pesticide residues in tomato paste by TSQ QUANTUMN GC (GC-MS/MS) combined with QueChers extraction. Optimal concentrations of standard working solutions, SEM (selected ion monitoring) ion pairs, acquisition time window and collision energy were established for MS/MS analysis of methamidophos and 71 other pesticides in full scan, daughter ion scan and selected ion scan modes. Over the linear range of 5 to 2000 μg/L, the correlation coefficient for each pesticide was bigger than 0.99. Recoveries from spiked samples at three levels indicated that 95.8% of the tested pesticides exhibited a recovery range of 80% to 120% with relative standard deviation smaller than 15% for 87.5% of them. The limits of detection (R_{SN} = 3) varied over the range of 0.04 to 7.5 μg/kg, and limits of quantification (R_{SN} = 10) ranged from 0.1 to 12.9 μg/kg. This method could provide a sensitive, accurate and reilable approach that meets the requirments for quantitative analysis of low levels of pesticides.

Key words：TSQ QUANTUMN GC；tomato paste；pesticide residue
中图分类号：TS255.5　　文献标志码：A　　文章编号：1002-6630(2013)12-0237-06
doi:10.7506/spkx1002-6630-201312049

近年来，新疆作为中国第一大番茄种植及加工地区，每年约有70%的番茄酱从这出口至日本、欧盟、俄罗斯等国家和地区，出口量已占世界贸易总量的1/4，番茄产业的发展已成为新疆的特色优势产业和支柱产业[1-2]。出口国对番茄制品中农药残留的含量提出了具体的指标要求，如日本就提出了116项农药残留检测项目，而且要求的残留限量标准极严，欧盟的蔬菜农药残留标准有583项指标[3-4]。因此番茄制品中农药残留快速、高效的分析检测方法的开发迫在眉睫。

目前，农药残留的检测方法主要有气相色谱法[5-9]、气相色谱-质谱联用法(gas chromatography mass spectrometry，GC-MS)[10]、高效液相色谱法[11-14]、液相色谱-质谱联用法(liquid chromatography mass spectrometry，LC-MS)[15]及高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid

收稿日期：2012-03-19
基金项目：新疆出入境检验检疫局科研项目(2010XK0033)
作者简介：尚德军(1969—)，男，高级工程师，硕士，研究方向农畜产品质量安全控制技术。E-mail：sdj_2008@126.com
*通信作者：魏帅(1986—)，男， 硕士研究生，研究方向食品加工原理与技术。E-mail：weishuaiws@126.com

chromatography tandem mass spectrometry，HPLC-MS/MS)[16]。二级质谱很大程度地排除了基体干扰，提高了选择性和灵敏度，且一次可以测几十种至几百种农药残留[17-18]。Thermo TSQ Quantum GC气相色谱-三重四极杆串联质谱仪拥有业界最高的灵敏度，对于绝大多数小于10ng/mL的农药残留都有很好的检测响应，拥有高选择反应监测(highly selective reaction monitoring，HSRM)模式功能，可以有效消除实际分析中基质背景的干扰。本研究采用分散固相萃取(matrix dispersive solid-phase extraction，MDSPE)法处理样品，每种农药选取了一对定量离子和一对定性离子，采用高选择性多反应模式(HSRM，Q1的半峰宽为0.4)监测，以三苯基磷酸酯(TPP)作内标进行定量，建立番茄酱中72种农药的GC-MS/MS法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

蕃茄酱(送检样品) 新疆出入境检验检疫局。

乙腈(色谱纯)、PSA(primary secondary arnine，键合硅固相萃取吸附剂)填料(Varian Bondesil-PSA 40μm)和C_{18}填料(40～63μm) Merck(中国)公司；冰乙酸、氯化钠、无水硫酸镁为分析纯；提取溶剂为冰乙酸-乙腈溶液(1:1000，*V/V*)；保护剂A(3-乙氧基1,2-丙二醇、CAS#1874-62-0，纯度98%，用乙腈配制成400mg/mL) 美国Sigma-Aldrich公司；保护剂B(山梨醇，CAS#50-70-4，生物试剂，纯度98%，取50mg用1.5mL水超声溶解后用乙腈定容到2.5mL混匀，质量浓度为20mg/mL) 天津福晨化学试剂厂；保护剂A+B(保护剂A与保护剂B等体积混合)；内标溶液(三苯基磷酸酯，TPP，纯度99.9%，实验中用乙腈配制成1mg/L)、72种农药标准品(纯度≥90%) 德国DR公司。

1.2 仪器与设备

TSQ QUANTUM GC气相色谱-三重四极杆串联质谱仪 美国Thermo公司；ROTINA380R台式冷冻离心机 德国Hettich公司；JZ-II高速组织匀浆机、TGL-16C台式离心机、MS3型涡旋振荡器。

1.3 方法

1.3.1 GC条件

DB-5ms色谱柱(30m×0.25mm，0.25μm)；载气为高纯氦气(≥99.999%)，恒流模式，流速1.0mL/min。柱温采用程序升温，起始温度40℃(保持2min)，以30℃/min升温至180℃(保持5min)，以5℃/min升温到280℃(保持5min)，以50℃/min升至300℃(保持2min)。进样口温度为250℃，不分流进样，1min后打开分流阀，进样量1μL；MS接口温度250℃。

1.3.2 MS/MS条件

离子源为电子电离源，离子源温度230℃；灯丝电流50μA；碰撞气为高纯氩气(≥99.999%)，碰撞气压力1.2mTorr；Q1半峰宽(FWHM)0.40，Q2半峰宽(FWHM)0.70；循环时间0.3s；溶剂延迟5min；数据采集模式HRSM-EZ method。

1.3.3 标准储备液与工作液的配制

准确称取72种农药标准品，用乙腈配制成0.05～1.0g/L的标准储备液，－20℃避光保存。取1.0mL各农药单标准储备液于100mL容量瓶中，用乙腈定容至刻度，即配制成0.5～10mg/L的混合标准工作溶液，于4℃冰箱存放。

1.3.4 试样的提取与净化

称取10.0g试样加入50mL聚四氟乙烯具塞离心管中，用10mL冰乙酸-乙腈(1:1000)溶液提取，涡旋混匀后静置30min；高速匀浆1min；加4g无水硫酸镁和1g氯化钠，高速匀浆1min；于5000r/min离心4min，待净化。同时做试剂空白和空白样品加标回收。

称取0.1g PSA、0.1g C_{18}、0.3g无水硫酸镁，置于5mL玻璃具塞离心管中；移入待净化液2mL，涡旋混匀1min；5000r/min离心1min；准确移取上清液1mL于1.5mL样品瓶内，加入50μL分析保护剂A+B和50μL内标溶液，涡旋混匀供GC-MS/MS测定。

2 结果与分析

2.1 色谱条件的优化

根据番茄酱基质的特性(含水、果胶、色素和有机酸)，参照文献[11]和标准[12]的方法对前处理条件进行简化，采用冰乙酸-乙腈做溶剂，以分散固相萃取法提取和净化；优化了柱箱的升温程序，可以使氯菊酯、氯氰菊酯等较好地分开，避免相互之间的干扰。

2.2 SRM离子对筛选

通过对72种目标农药和内标物(1～10mg/L)做Q1全扫描，确定了保留时间和母离子质量数(精确到小数点后2位)；再通过子离子扫描(每种农药至少选择2个母离子，每个母离子在5～40eV之间选择5～10种碰撞能量)为每种农药选择两对以上信噪比最优的离子对及碰撞能量；再通过HSRM扫描优选出两对适宜的离子对，并确定定量离子和定性离子。番茄酱基质混合标准溶液的总离子流图见图1。

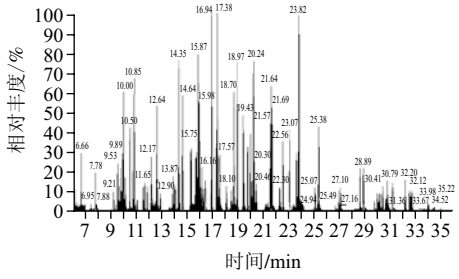


图1 番茄基质混合标准溶液总离子流图(质量浓度范围10～50μg/L)

Fig.1 Total ion current chromatogram of tomato paste matrix spiked with mixed pesticide standards at 10–50 μg/L

表 1 测定72种农药的保留时间、离子对、碰撞能量和线性

Table 1 RT, parent-product ion, collision energy and linear range for the determination of 72 pesticides

序号	农药名称	保留时间/min	母离子→子离子(*m/z*)	碰撞能量/eV	R^2	线性范围/(μg/L)	序号	农药名称	保留时间/min	母离子→子离子(*m/z*)	碰撞能量/eV	R^2	线性范围/(μg/L)
1	甲胺磷	6.69	141.01→95.00* 141.01→125.98	10 5	0.9993	20～400	37	三唑醇	18.15/18.46	127.97→65.02* 112.04→84.93	10 15	0.9971	50～1000
2	敌敌畏	6.70	220.01→185.00* 108.97→78.98	10 20	0.9999	25～500	38	杀扑磷	18.55	145.04→85.01* 145.04→58.01	10 15	0.9984	10～200
3	乙酰甲胺磷	7.77	136.03→93.98* 136.03→42.00	15 10	0.9998	50～1000	39	噻螨酮	18.69	184.05→149.00* 227.10→149.00	10 10	0.9986	50～1000
4	氧乐果	9.24	156.04→110.01* 156.04→79.01	10 8	0.9986	25～500	40	2,4-滴滴伊	18.70	245.95→175.95* 317.95→245.95	25 20	0.9996	5～100
5	氟乐灵	9.90	306.15→264.09* 306.15→160.05	15 15	0.9984	10～200	41	丁草胺	18.95	237.16→160.12* 176.14→146.04	10 10	0.9993	50～1000
6	杀虫脒	10.00	181.11→140.03* 196.17→181.11	15 10	0.9995	10～200	42	敌草胺	19.40	128.07→72.06* 271.22→128.07	10 5	0.9988	50～1000
7	甲拌磷	10.50	121.01→65.00* 231.01→203.01	10 10	0.9905	20～400	43	丙草胺	19.80	162.13→132.06* 262.24→202.19	15 15	0.9992	10～200
8	*α*-六六六	10.70	180.91→144.93* 218.89→182.91	15 15	0.9993	5～100	44	4,4-滴滴伊	20.00	245.95→175.95* 317.95→245.95	25 20	0.9998	5～100
9	六氯苯	10.85	283.92→248.95* 283.92→213.98	20 20	0.9999	10～200	45	狄氏剂	20.10	276.89→240.92* 262.87→192.93	10 26	0.9989	10～200
10	乐果	11.10	229.00→87.00* 125.00→78.97	5 15	0.9994	50～1000	46	腈菌唑	20.20	179.05→124.97* 288.17→179.05	15 10	0.9998	25～500
11	*β*-六六六	11.53	180.91→144.93* 218.89→182.91	15 15	0.9991	5～100	47	4,4-滴滴滴	20.25	234.95→164.95* 236.95→164.95	20 20	0.9999	5～100
12	五氯硝基苯	11.70	248.91→213.96* 213.96→178.90	10 12	0.9997	10～200	48	氟硅唑	20.30	233.19→165.05* 233.19→152.05	20 20	0.999	25～500
13	*γ*-六六六	11.85	180.91→144.93* 218.89→182.91	15 15	0.9985	5～100	49	醚菌酯	20.45	131.09→116.05* 206.22→89.04	20 30	0.999	25～500
14	二嗪磷	12.20	179.06→137.05* 137.05→84.03	15 10	0.9993	20～400	50	噁霜灵	21.60	163.15→132.06* 132.11→117.05	10 15	0.9983	20～400
15	乙拌磷	12.60	152.99→124.93* 141.93→108.93	5 10	0.9995	50～1000	51	2,4-滴滴滴	21.65	234.95→164.95*	20	0.9999	10～200
16	*δ*-六六六	12.90	180.91→144.93* 218.89→182.91	15 15	1.0000	5～100	52	2,4-滴滴涕	21.70	236.95→164.95			
17	乙草胺	14.00	223.10→146.06* 146.06→117.05	20 20	0.9992	25～500	53	三唑磷	22.40	257.06→162.08* 161.07→91.02	10 15	0.9982	25～500
18	甲基毒死蜱	14.10	285.98→92.97* 124.92→78.97	20 10	0.9994	10～200	54	苯霜灵	22.55	266.27→148.08* 234.24→174.09	10 10	0.9994	25～500
19	甲基对硫磷	14.35	263.06→109.00* 233.00→124.00	15 15	0.9995	20～400	55	4,4-滴滴涕	23.05	234.95→164.95* 236.95→164.95	20 20	0.9996	5～100
20	甲草胺	14.35	188.13→160.09* 161.09→146.05	10 12	0.9995	25～500	56	戊唑醇	23.60	250.17→124.99* 252.15→126.99	20 20	0.9986	25～500
21	七氯	14.64	271.86→236.89* 269.86→234.89	15 12	0.9998	10～200	57	炔螨特	23.80	135.11→107.05* 173.19→135.06	15 12	0.9998	25～500
22	甲霜灵	14.70	234.25→174.09* 206.24→132.07	10 30	0.9996	25～500	58	联苯菊酯	25.10	181.17→153.05* 181.17→141.04	6 22	0.9988	20～400
23	甲基嘧啶磷	15.25	290.15→233.07* 290.15→125.04	10 15	0.9997	10～200	59	三氯杀螨醇	25.30	139.03→110.99* 251.15→139.03	15 15	0.9962	20～400
24	杀螟硫磷	15.36	277.07→260.06* 260.06→124.91	10 10	0.9991	20～400	60	脒唑菌酮	25.40	268.20→180.14* 238.24→194.18	20 20	0.9982	50～1000
25	马拉硫磷	15.76	127.06→99.01* 173.17→99.01	10 10	0.9994	20～400	61	甲氰菊酯	25.40	181.12→152.07* 265.19→210.10	23 15	0.9991	10～200
26	异丙甲草胺	15.90	238.11→162.08* 162.08→133.06	15 15	0.9983	10～200	62	氯氟氰菊酯	27.10	181.14→152.03* 197.14→141.03	23 15	0.9994	10～200
27	毒死蜱	16.00	313.99→257.95* 196.95→168.96	15 15	0.9995	10～200	63	氯菊酯	28.65/28.92	183.18→153.12* 183.18→168.08	15 15	0.9995	50～1000
28	艾氏剂	16.05	262.96→192.93* 262.96→227.92	32 26	0.9998	10～200	64	哒螨灵	28.90	147.15→117.07* 147.15→132.12	20 15	0.9994	10～200

续表1

序号	农药名称	保留时间/min	母离子→子离子(*m/z*)	碰撞能量/eV	R^2	线性范围/(μg/L)	序号	农药名称	保留时间/min	母离子→子离子(*m/z*)	碰撞能量/eV	R^2	线性范围/(μg/L)
29	倍硫磷	16.20	278.07→108.94*	18	0.9995	10～200	65	氟氯氰菊酯	29.79/30.01	163.08→91.01*	12	0.9977	50～1000
			278.07→136.99	18						163.08→127.02	10		
30	对硫磷	16.30	291.08→108.97*	15	0.9987	10～200	66	氯氰菊酯	30.01/30.11	163.02→127.02*	10	0.9972	50～1000
			108.97→80.97	10						181.10→152.03	25		
31	三唑酮	16.45	208.09→127.04*	10	0.9994	25～500	67	氟氰戊菊酯	30.8/31.22	199.20→157.06*	10	0.9980	25～500
			208.09→111.04	25						199.20→107.04	22		
32	嘧啶磷	16.94	304.12→168.10*	15	0.9995	25～500	68	氰戊菊酯	32.21/32.69	167.07→124.95*	10	0.9955	25～500
			318.16→166.11	13						225.17→119.04	10		
33	二甲戊灵	17.30	252.12→162.08*	12	0.9976	20～400	69	氟胺氰菊酯	32.54/32.73	250.20→200.17*	20	0.9915	100～2000
			252.12→191.09	12						252.19→200.17	20		
34	嘧菌环胺	17.40	224.20→208.16*	20	0.9994	25～500	70	溴氰菊酯	34.00	181.06→151.99*	20	0.9961	25～500
			225.20→210.17	18						252.94→92.96	18		
35	戊菌唑	17.60	248.24→157.04*	25	0.9979	10～200	71	嘧菌酯	34.50	388.18→345.15*	15	0.9950	50～1000
			248.24→192.04	15						344.15→172.04	20		
36	腐霉利	18.10	283.11→96.01*	15	0.9993	10～200	72	噁唑菌酮	35.00	330.22→224.15*	10	0.9972	25～500
			283.11→255.13							224.15→196.16	10		
ISTD	三苯基磷酸酯	23.85	326.13→233.13	10									

注：*. 定量离子。

该方法中O,P'-DDD和O,P'-DDT难以分离，炔螨特的两个异构体也不易分离，故均以总量计算；其他含异构体的农药(如氯菊酯和氯氰菊酯等)分离较好，本方法虽按总量计，但也可分别校准后，计算异构体的含量。

2.3 基质增强效应

比较3种情况(A：同时不加基质和基质保护剂；B：加基质保护剂但不加基质；C：同时加基质和基质保护剂)下的校准曲线和3个水平的添加回收。在A情况下，多数农药的重现性较差，3个水平的平均回收率偏高(超过150%)，且甲胺磷、乙酰甲胺磷、乐果和氧乐果等农药在最低的两个校准水平点难以检出；加基质保护剂后，一半以上农药特别是甲胺磷、乙酰甲胺磷、乐果和氧乐果等强极性农药的线性和回收率得到明显改善；同时加基质和基质保护剂后，所有农药的线性和回收率均得到改善，并能满足分析要求。

2.4 标准曲线及线性范围

用基质空白溶液配制梯度混合标准溶液，质量浓度范围5～2000μg/L，按照1.3节所述的GC-MS/MS条件进样6次，以各农药定量离子的峰面积(*Y*)对质量浓度(*X*)做标准曲线，得到各种农药的线性方程、线性范围和相关系数，结果见表1。

2.5 方法定量限和检出限

取5.0g番茄酱样品，分别加入20(水平1)、40(水平2)、80μg/L(水平3)，利用添加水平1的测量结果计算检出限和定量限，以信噪比R_{SN}=3确定方法检出限为0.04～7.5μg/kg；以信噪比R_{SN}=10确定方法定量限为0.1～12.9μg/kg(表2)。

表2 72种农药的回收率、相对标准偏差、检出限和定量限(*n*=6)

Table 2 Recoveries, relative standard deviations, limits of detection and limits of quantification of 72 pesticides (*n*=6)

序号	农药名称	标准物含量/(mg/L)	添加水平1			添加水平2			添加水平3			检出限/(μg/kg)	定量限/(μg/kg)
			添加量/(μg/kg)	回收率/%	相对标准偏差/%	添加量/(μg/kg)	回收率/%	相对标准偏差/%	添加量/(μg/kg)	回收率/%	相对标准偏差/%		
1	甲胺磷	2.0	40	79.3	14.7	80	66.3	3.0	160	60.2	2.6	0.4	1.3
2	敌敌畏	2.5	50	101.0	10.1	100	89.3	3.7	200	82.4	2.1	0.1	0.4
3	乙酰甲胺磷	5.0	100	83.3	9.1	200	73.6	5.3	400	61.7	3.0	0.7	2.5
4	氧乐果	2.5	50	80.0	9.3	100	77.7	4.8	200	63.4	2.3	0.2	0.7
5	氟乐灵	1.0	20	96.5	13.1	40	89.3	7.8	80	69.1	2.6	0.2	0.6
6	杀虫脒	1.0	20	79.0	20.0	40	78.3	8.0	80	62.8	4.0	0.5	1.8
7	甲拌磷	2.0	40	96.3	18.1	80	100.6	4.0	160	86.3	2.7	0.3	1.0
8	α-六六六	0.5	10	113.0	7.2	20	100.0	4.5	40	88.3	2.3	0.1	0.2
9	六氯苯	1.0	20	86.5	11.9	40	84.3	4.1	80	74.8	2.5	0.1	0.4
10	乐果	5.0	100	87.8	9.9	200	86.3	2.7	400	78.8	3.7	1.7	5.8
11	β-六六六	0.5	10	108.0	6.4	20	101.0	3.6	40	90.0	3.4	0.1	0.4
12	五氯硝基苯	1.0	20	106.0	8.1	40	98.3	3.8	80	91.5	2.2	0.3	0.9
13	γ-六六六	0.5	10	107.0	8.9	20	96.5	2.5	40	89.3	3.3	0.1	0.3
14	二嗪磷	2.0	40	102.5	6.5	80	99.0	3.9	160	86.3	3.2	0.4	1.4
15	乙拌磷	5.0	100	99.8	5.0	200	99.3	2.0	400	90.1	2.6	0.5	1.6
16	δ-六六六	0.5	10	112.0	6.7	20	104.0	3.6	40	90.8	3.3	0.2	0.6

续表2

序号	农药名称	标准物含量/(mg/L)	添加水平1			添加水平2			添加水平3			检出限/(μg/kg)	定量限/(μg/kg)
			添加量/(μg/kg)	回收率/%	相对标准偏差/%	添加量/(μg/kg)	回收率/%	相对标准偏差/%	添加量/(μg/kg)	回收率/%	相对标准偏差/%		
17	乙草胺	2.5	50	98.6	12.0	100	96.8	6.3	200	84.9	3.1	1.7	5.8
18	甲基毒死蜱	1.0	20	110.0	11.9	40	105.5	4.6	80	92.3	4.8	0.5	1.6
19	甲基对硫磷	2.0	40	104.3	13.4	80	99.4	4.0	160	89.9	2.5	0.6	2.0
20	甲草胺	2.5	50	98.8	13.2	100	96.0	3.1	200	85.2	1.1	0.2	0.7
21	七氯	1.0	20	101.0	12.8	40	101.3	3.3	80	90.6	2.2	0.5	1.7
22	甲霜灵	2.5	50	100.4	10.9	100	95.7	2.8	200	86.0	1.4	0.8	2.7
23	甲基嘧啶磷	1.0	20	103.5	15.2	40	101.8	3.4	80	90.0	1.8	0.3	0.9
24	杀螟硫磷	2.0	40	88.8	11.1	80	92.5	2.2	160	83.8	2.7	0.5	1.5
25	马拉硫磷	2.0	40	108.3	10.8	80	102.9	4.2	160	89.3	3.2	0.3	1.1
26	异丙甲草胺	1.0	20	105.0	13.7	40	96.8	5.7	80	86.9	3.9	0.2	0.7
27	毒死蜱	1.0	20	122.5	13.8	40	103.0	5.0	80	94.4	3.5	0.2	0.8
28	艾氏剂	1.0	20	106.0	16.5	40	94.3	6.4	80	84.0	5.6	0.3	1.0
29	倍硫磷	1.0	20	118.5	14.9	40	102.0	2.4	80	93.4	4.2	0.4	1.2
30	对硫磷	1.0	20	111.5	12.1	40	99.5	4.4	80	95.3	3.6	0.8	2.8
31	三唑酮	2.5	50	108.6	11.9	100	97.5	1.9	200	92.6	4.5	1.3	4.3
32	嘧啶磷	2.5	50	111.6	10.2	100	98.7	3.5	200	92.6	2.6	0.6	1.9
33	二甲戊灵	2.0	40	86.8	5.3	80	82.9	4.6	160	83.1	1.4	0.9	3.0
34	嘧菌环胺	2.5	50	105.6	11.9	100	93.2	4.7	200	88.4	4.4	0.1	0.4
35	戊菌唑	1.0	20	106.5	13.1	40	101.8	5.1	80	97.8	3.7	0.2	0.8
36	腐霉利	1.0	20	130.0	18.5	40	103.0	2.4	80	100.4	7.9	0.5	1.6
37	三唑醇	5.0	100	96.1	13.3	200	100.9	4.1	400	95.7	2.8	2.0	6.6
38	杀扑磷	1.0	20	121.5	17.9	40	102.5	1.7	80	99.5	5.7	0.2	0.8
39	噻螨酮	5.0	100	119.2	27.0	200	101.9	4.2	400	103.2	11.7	1.1	3.6
40	2,4-滴滴伊	0.5	10	110.0	12.9	20	101.0	3.7	40	94.5	4.6	0.0	0.2
41	丁草胺	5.0	100	115.2	17.6	200	96.1	3.5	400	97.8	10.9	1.1	3.7
42	敌草胺	5.0	100	108.7	12.2	200	99.9	2.8	400	95.1	1.6	0.4	1.3
43	丙草胺	1.0	20	104.0	8.3	40	105.0	4.0	80	95.4	4.2	0.1	0.4
44	4,4-滴滴伊	0.5	10	93.0	10.0	20	96.0	4.9	40	87.5	4.6	0.1	0.2
45	狄氏剂	1.0	20	97.5	7.1	40	103.3	8.2	80	93.8	5.0	0.9	3.1
46	腈菌唑	2.5	50	101.8	4.9	100	100.0	3.7	200	95.0	2.6	0.3	0.9
47	4,4-滴滴滴	0.5	10	102.0	6.7	20	99.0	3.6	40	90.5	2.6	0.0	0.1
48	氟硅唑	2.5	50	91.2	6.0	100	93.8	3.8	200	90.3	2.6	0.9	3.0
49	醚菌酯	2.5	50	106.6	12.3	100	99.5	4.7	200	90.9	3.6	0.7	2.5
50	噁霜灵	2.0	40	102.0	5.1	80	98.1	3.9	160	91.9	3.1	0.4	1.3
51	2,4-滴滴滴	0.5	20	107.5	4.9	40	104.5	3.5	80	94.6	3.0	0.1	0.4
52	2,4-滴滴涕	0.5	100	99.8	5.0	200	99.3	2.0	400	90.1	2.6	0.5	1.6
53	三唑磷	2.5	50	93.6	4.3	100	102.5	4.0	200	93.5	2.4	1.0	3.2
54	苯霜灵	2.5	50	98.0	3.1	100	98.8	3.7	200	92.1	1.8	1.0	3.4
55	4,4-滴滴涕	0.5	10	97.0	7.7	20	99.0	5.6	40	92.5	2.4	0.1	0.2
56	戊唑醇	2.5	50	89.0	5.9	100	93.5	5.3	200	90.6	1.4	0.7	2.3
57	炔螨特	2.5	50	118.0	5.0	100	112.2	4.2	200	99.4	2.1	0.6	1.9
58	联苯菊酯	2.0	40	88.8	7.8	80	90.0	7.1	160	85.3	4.6	0.4	1.5
59	三氯杀螨醇	2.0	40	94.3	26.0	80	71.5	15.2	160	73.3	9.8	0.6	2.2
60	腈唑菌酮	5.0	100	95.2	5.4	200	92.4	3.6	400	90.8	3.0	0.6	1.9
61	甲氰菊酯	1.0	20	97.5	7.3	40	98.0	3.0	80	91.8	1.8	0.3	1.1
62	氯氟氰菊酯	1.0	20	98.5	6.6	40	100.0	5.9	80	96.3	2.1	0.2	0.8
63	氯菊酯	5.0	100	99.3	7.7	200	105.7	5.5	400	100.1	4.7	1.0	3.3
64	哒螨灵	1.0	20	97.5	8.6	40	104.0	5.1	80	99.4	3.2	0.2	0.6
65	氟氯氰菊酯	5.0	100	91.7	4.9	200	101.3	5.1	400	104.2	7.1	3.1	10.4
66	氯氰菊酯	5.0	100	88.8	4.3	200	102.6	7.0	400	108.3	9.9	3.9	12.9
67	氟氰戊菊酯	2.5	50	91.0	4.1	100	101.2	5.3	200	105.7	8.6	0.5	1.7
68	氰戊菊酯	2.5	50	85.0	4.8	100	96.5	6.2	200	106.9	12.0	0.4	1.5
69	氟胺氰菊酯	10.0	200	81.1	4.8	400	91.9	5.7	800	99.9	10.9	2.4	7.9
70	溴氰菊酯	2.5	50	87.6	6.1	100	99.1	5.8	200	104.5	6.7	0.3	1.1
71	嘧菌酯	5.0	100	83.2	8.3	200	103.2	7.0	400	111.4	8.4	0.6	1.8
72	噁唑菌酮	2.5	50	74.0	10.7	100	109.5	11.7	200	128.8	16.5	0.3	1.0

2.6 加标回收率及精密度

由表2可知，72种农药在3个不同添加水平下，平均回收率介于60%～130%之间，除甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧乐果、氟乐灵、杀虫脒、腐霉利、杀扑磷和噁唑菌酮因个别水平的回收率偏低(60%～70%)或偏高(120%～130%)外，其余64种农药的回收率在70%～120%之间；除噻螨酮(27%)和三氯杀螨醇(26%)外，70种农药在3个添加水平的相对标准偏差(RSD)均小于20%；低水平的加标条件下95.8%的农药回收率为80%～120%，87.5%的农药相对标准偏差(RSD)小于15%；88.9%的农药(64种)在低含量水平下(第1个水平)表现出相对于高含量水平有较高的RSD，且随着含量水平的提高，其RSD呈现出一致的下降趋势；个别农药(如氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氟氰戊菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯和噁唑菌酮)则呈现相反的趋势(表2)。

3 结 论

建立TSQ QUANTUMN GC同时测定蕃茄酱中72种农药残留的检测分析方法。该方法操作简单，溶剂消耗量少，具有快速且选择性好、灵敏度高的特点。72种农药的检出限在0.04～7.5μg/kg范围内，可以用于蕃茄酱农药残留的日常测定及进出口贸易中的检测分析。

参考文献：

[1] 李世雨, 于千, 尚德军. 出口番茄制品检验[M]. 北京: 中国计量出版社, 2010.

[2] 中国农产品出口产品指南: 番茄酱[EB/OL]. (2010-12-06) www.bzfxw.com/soft/sort059/SPQT/147177987.html.

[3] 宋稳成, 何艺兵, 叶纪明. 国际食品法典农药残留限量标准最新进展[J]. 农药科学与管理, 2008(2): 41-51.

[4] 黄琼辉. 国内外农药残留检测技术研究进展和发展方向[J]. 福建农业学报, 2008(2): 218-222.

[5] 李锋格, 窦辉, 姚伟琴. 番茄酱基质对30种有机磷农药残留量测定的影响[J]. 生命科学仪器, 2006(1): 23-28.

[6] 潘灿平, 王丽敏, 孔祥雨, 等. 凝胶色谱净化-毛细管气相色谱法测定黄瓜、番茄和青椒中15种有机磷农药 [J]. 色谱, 2002(6): 565-568.

[7] 赵辉. 番茄和苹果中14种有机氯和拟除虫菊酯类农药残留量的毛细管气相色谱检测[J]. 农业环境科学学报, 2007(2): 734-738.

[8] 吴晖, 朱珍, 风华亮, 等. 蔬菜中11种有机磷农药残留的气相色谱检测及其对蔬菜基质的影响[J]. 食品科学, 2011, 32(6): 198-203.

[9] 章虎, 叶蓓蓓, 王祥云, 等. 气相色谱法测定番茄、黄瓜中醚菌酯和肟菌酯残留[J]. 化学通报, 2008(6): 465-468.

[10] 李锋格, 全晓盾. 气相色谱-质谱法同时测定番茄制品中拟除虫菊酯类农药残留[J]. 分析化学, 2005(6): 838-842.

[11] 樊雯娟, 郝家勇, 罗瑞峰, 等. 分散液相微萃取-液相色谱联用测定番茄中8种氨基甲酸酯农药残留[J]. 江西食品工业, 2010(3): 43-46.

[12] 周建科, 张明翠, 刘瑞英, 等. 基质固相分散-高效液相色谱法测定番茄酱中氨基甲酸酯类农药[J]. 中国调味品, 2009(10): 76-78.

[13] 胡彦学, 杨秀敏, 张美月, 等. 固相微萃取-高效液相色谱联用测定番茄中氨基甲酸酯类农药残留[J]. 中国食品学报, 2008(6): 155-160.

[14] 冯燕燕, 侯振安, 林秀, 等. 多菌灵在加工番茄农田土壤中的残留动态[J]. 石河子大学学报: 自然科学版, 2010(6): 680-684.

[15] 程朴, 唐慧敏, 杨淑娴, 等. 应用液质联用仪测定番茄、黄瓜中多菌灵残留量[J]. 现代农药, 2009(3): 36-37.

[16] 张曦, 金芬, 钱永忠, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定樱桃番茄中四种季铵类农药[J]. 食品工业科技, 2011(6): 394-397.

[17] HUANG Zhiqiang, LI Yongjun, CHEN Bo, et al. Simultaneous determination of 102 pesticide residues in Chinese teas by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography B, 2007, 853(1/2): 154-162.

[18] 郑亚辉. 串联质谱技术在食品安全分析中的应用[J]. 现代科学仪器, 2006(1): 31-35.