

# 高效液相色谱-串联质谱法同时测定 大豆中 26 种农药的残留量

谢怡冉<sup>1</sup>, 张公亮<sup>1</sup>, 李妍<sup>2</sup>, 崔玉娜<sup>1</sup>, 李一尘<sup>2</sup>, 侯红漫<sup>1\*</sup>

(1. 大连工业大学食品学院, 大连 116034; 2. 辽宁省出入境检验检疫局, 大连 116001)

**摘要:** **目的** 建立高效液相色谱-串联质谱测定大豆中 26 种农药的多残留分析方法。 **方法** 样品经乙腈提取, 乙腈饱和正己烷脱脂后, 经 C<sub>18</sub> 固相萃取柱净化, 采用高效液相色谱-串联质谱进行测定。 **结果** 26 种农药均在 20 min 分钟内流出, 相关系数  $r$  在 0.99 以上, 回收率均在 65.28%~114.67%之间, 重现性良好, 相对标准偏差在 10%以内。 **结论** 本方法可一次性检出大豆中 26 种农药残留, 且简便、准确, 适合大批量样品的测定。

**关键词:** 大豆; 农药残留; 高效液相色谱-串联质谱

## Simultaneous determination of 26 pesticides in soybeans by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

XIE Yi-Ran<sup>1</sup>, ZHANG Gong-Liang<sup>1</sup>, LI Yan<sup>2</sup>, CUI Yu-Na<sup>1</sup>, LI Yi-Chen<sup>2</sup>, HOU Hong-Man<sup>1\*</sup>

(1. College of Food Science, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China; 2. Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dalian 116001, China)

**ABSTRACT: Objective** A high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometric method was developed for the simultaneous determination of 26 pesticides in soybeans. **Methods** Samples were extracted with acetonitrile, defatted with hexane after acetonitrile saturation, and cleaned up with an SPE-C<sub>18</sub> cartridge. Finally, the analyte was determined by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Results** All the 26 kinds of pesticides were drained out within 20 minutes. The correlation coefficient  $r$  was above 0.99. The recoveries were between 65.28%~114.67%, and the relative standard deviation was below 10%. **Conclusion** This method is suitable for determining 26 kinds of pesticide in soybean, and this method is rapid, accurate and it can be used for the determination of 26 pesticide residues in soybean.

**KEY WORDS:** soybean; pesticide residues; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

## 1 引言

为了保证大豆的高产, 在种植的过程中不可避免的要使用各种农药。在农药喷洒过程中, 真正能够起到除草除害作用的仅占喷洒量的 0.1%, 其余

99.9%的农药都分散到环境中或残留于作物中<sup>[1]</sup>。农药残留对环境及人体的健康都带来严重的危害。我国制定大豆农药残留限量标准 1 项, 与国外先进标准相比, 数量较少、检测方法标准极不完善且总体技术水平不高<sup>[2]</sup>。因此建立大豆中多残留农药

\*通讯作者: 侯红漫, 教授, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: houghongman@dlpu.edu.cn

\*Corresponding author: HOU Hong-Man, Professor, College of Food Science, DaLian Polytechnic University, No.1, Qing Gongyuan, Gan Jingzi District, Dalian 266002, China. E-mail: houghongman@dlpu.edu.cn

的检测是十分必要的。目前,对农作物、农产品及食品的农药多残留报道的主要检测技术有高效液相色谱(HPLC)、液相色谱-质谱(LC-MS)、气相色谱-质谱(GC-MS)等<sup>[3-8]</sup>。而色谱联用以其高通量、高灵敏度的特点已成为了主要检测技术。在色谱联用技术中,LC-MS/MS以其更色好的分析性能和更宽的适用范围应用更为广泛<sup>[3]</sup>。本方法采用乙腈提取,正己烷脱脂,C<sub>18</sub>柱净化,用液相色谱-串联质谱检测,可一次性检测氨基甲酸酯、咪唑啉酮类等26种农药。

## 2 材料与方 法

### 2.1 材料与试剂

材料:大豆(辽宁省出入境检验检疫局提供);C<sub>18</sub>固相萃取柱(6 mL, 500 mg):美国 Supelco 公司。

试剂:26种农药标准品:纯度96.5%~99.9%(均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 和 Sigma 公司);甲醇、乙腈、正己烷均为色谱纯,德国 Meker 公司;实验用水为超纯水(Milli-Q 超纯水仪制备得到)。

标准储备液的配制:分别准确称取26种农药各10.0 mg(精确到0.01 mg)置于20 mL容量瓶中,用甲醇溶解并定容至20 mL,由此配制成质量浓度均为0.50 mg/mL的26种农药的单标准储备液,4℃冰箱中避光保存。

标准工作液的配制:根据检测要求用甲醇将储备液逐级稀释,配制26种农药质量浓度分别为0.01、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 μg/mL混合标准工作溶

液,供作标准曲线。

### 2.2 仪器与设备

API4000 四级杆串联质谱仪(配有电喷雾离子源(ESI):美国 AB 公司;Agilent-1100 高效液相色谱仪:美国 Agilent 公司。

### 2.3 方 法

#### 2.3.1 色谱条件

色谱柱为 Welch Materials XB-C<sub>18</sub>(2.1 mm×100 mm, 3 μm);流动相组成为乙腈-甲酸水溶液(0.1%),梯度洗脱程序见表1;流速:0.30 mL/min;柱温25℃;进样量:20 μL。

#### 2.3.2 质谱条件

正离子模式电喷雾接口,碰撞气流速9 L/min;气帘气流速25 L/min;辅助气流速:75 L/min、65 L/min;电喷雾电压5000 V;离子源温度600℃;检测方式为多反应监测(MRM),各农药的其余具体质谱条件见表2。

表1 流动相洗脱程序  
Table 1 Gradient elution program

时间/min	流速 mL/min	甲酸水(%)	乙腈(%)
0.00	0.3	90	10
2.00	0.3	90	10
2.01	0.3	15	85
15.00	0.3	15	85
15.01	0.3	90	10
20.00	0.3	90	10

表2 26种农药的质谱检测条件

Table 2 The mass-spectrometry conditions for determination of 26 pesticides

农药	相对分子质量	定性离子对( <i>m/z</i> )	定量离子对( <i>m/z</i> )	碰撞电压 CE/V
戊环唑 azaconazole	300.10	300.3/159.2 300.3/231.0	300.3/159.2	40 25
溴苯腈 bromoxynil	276.91	276.4/164.3 276.4/216.5	276.4/164.3	35 35
丁酮威 butocarboxim	190.26	213.2/75.0 213.2/156.3	213.2/75.0	50 15
氯嘧磺隆 chlorimuron-ethyl	414.85	415.1/186.3 415.1/213.4	415.1/186.3	25 20
氰草净 cyanazine	240.69	241.3/214.3 241.3/95.8	241.3/214.3	25 35
氟啶酮 fluridone	329.32	330.3/309.1 330.3/290.3	330.3/309.1	50 45

续表 2

农药	相对分子质量	定性离子对( $m/z$ )	定量离子对( $m/z$ )	碰撞电压 CE/V
甲氧咪草烟 imazamox	305.33	306.4/261.2 306.4/246.4	306.4/261.2	30 35
灭草嗪 imazaquin	311.30	312.2/267.3 312.2/199.2	312.2/267.3	30 40
吡唑解草酯 mefenpyr-diethyl	373.23	373.2/327.3 373.2/160.4	373.2/327.3	25 40
甜菜宁 phenmedipham	300.31	301.4/168.3 301.4/136.3	301.4/168.3	15 25
氟吡酰草胺 picolinafen	376.30	377.2/331.1 377.2/359.1	377.2/331.1	20 30
灭草猛 vernolate	203.34	204.0/128.1 204.0/86.1	204.0/128.1	20 20
氟噻甲草酯 fluthiacet-methy	403.88	404.2/274.3 404.2/344.0	404.2/274.3	40 30
酞菌酯 nitrothal-isoprophy	295.29	295.3/263.2 295.3/117.9	295.3/263.2	25 50
啶氧菌酯 picolinafen	367.3	368.1/145.1 368.1/205.0	368.1/145.1	30 15
啶斑肟 pyrifenox	295.20	295.3/92.9 295.3/263.2	295.3/92.9	35 25
烯效唑 uniconazole	291.80	292.3/69.7 292.3/124.8	292.3/69.7	50 45
克草猛 pebulate	203.34	204.2/128.1 204.2/71.9	204.2/128.1	20 20
甲咪唑烟酸 imazapic	275.30	276.3/231.1 276.3/163.4	276.3/231.1	30 40
咪唑乙烟酸 imazethapyr	289.33	290.3/245.5 290.3/177.2	290.3/245.5	30 35
异丙隆 isoproturon	206.28	207.3/71.9 207.3/165.3	207.3/71.9	30 20
猛杀威 promecarb	207.27	208.3/151.2 208.3/109.1	208.3/151.2	15 25
苯噻氟 TCMTB	238.35	239.2/180.0 239.2/212.1	239.2/180.0	15 15
灭菌唑 triticonazole	317.81	318.3/168.3 318.3/301.3	318.3/168.3	20 15
灭除威 XMC	179.22	180.2/122.9 180.2/94.9	180.2/122.9	20 30
混杀威 trimethacarb	193.24	194.3/137.3	194.3/137.3	20

### 2.3.3 样品处理

称取 5.00 g 磨碎的大豆粉置于 50 mL 的具塞试管中, 加 5 mL 水浸润, 30 min 后加入 10 mL 乙腈, 在涡旋仪上以 2500 r/min 转速涡旋 2 min, 以 4000 r/min 转速离心 10 min, 转移上清液移至 50 mL 具塞试管中。残渣再按以上步骤重复提取一次, 合并上清液用 20 mL 乙腈饱和正己烷脱脂, 均匀混合后离心, 弃正己烷层, 再加入 20 mL 正己烷重复提取一次。

将处理好的样品提取液通过已活化好的 ENVI-C<sub>18</sub> 固相萃取柱(使用前用 6 mL 甲醇, 6 mL 水平衡固相萃取柱), 收集流出液, 再用 6 mL 的乙腈洗脱。合并洗脱液, 减压浓缩至干。用 2.5 mL 流动相定容, 经 0.22 μm 滤膜过滤后进行色谱测定。

## 3 结果与分析

### 3.1 质谱与色谱条件的优化

在流动注射条件下, 分别将 1 μg/mL 的标准溶液在正离子和负离子状态下进行全扫描, 选择合适的电离模式。结果表明 26 种农药除丁酮威在正离子模式下产生[M+Na]<sup>+</sup>的最强峰外, 其余农药均在正离子模式下产生[M+H]<sup>+</sup>的最强峰, 选择其作为母离子并进行下一步碰撞诱导解离, 对去簇电压、离子源温度、去溶剂气温度、碰撞能量进行进一步的优化。选择丰度较高、干扰较小的两对子离子进行多反应监测, 其中丰度最高的作为定量离子。质谱条件见表 2。

实验用乙腈-水(含 1%的甲酸)作为流动相, 采用梯度洗脱。结果表明, 26 种农药在 20 min 内全部流出且分离效果良好。在流动相水中加入 1%的甲酸可以改善色谱峰的拖尾现象且使目标化合物更容易离子化, 从而提高质谱的灵敏度。

### 3.2 样品前处理条件的优化

大豆中含有大量的蛋白质和脂肪, 样品基质中的杂质若不除去, 不仅会影响农药的质谱信号也会使农药的回收率降低。文献报道的关于大豆样品的前处理方法种类繁多, 本实验在参考各类文献的基础上对样品的前处理进行了优化<sup>[4-5,7-9,12,14]</sup>。

#### 3.2.1 样品提取

本实验选取具有代表性的农药, 氨基甲酸酯类、咪唑啉酮类、三嗪类、吡啶类等。这些农药结构差异大且极性范围广。根据以往文献的报道<sup>[5-11]</sup>, 乙腈是最适合萃取宽范围极性农药多残留物的溶剂<sup>[8]</sup>, 且大

豆中含有的大量脂肪在乙腈中的溶解度很低<sup>[5]</sup>, 采用乙腈作为提取溶剂能够提高回收率, 又可以降低脂肪基质的干扰。据文献<sup>[10]</sup>报道, 由于样品对极性农药的吸附作用, 直接采用乙腈浸提干燥样品会导致一些极性农药回收率偏低。文献<sup>[11]</sup>也指出, 对于含水量低或干燥的样品加以适量高纯水先行浸泡可以提高样品的浸润性及减少极性干扰物。酸化乙腈不仅能促进农药从组织中溶出<sup>[12]</sup>, 还可以提高对碱敏感农药如甜菜宁的回收率<sup>[13]</sup>, 但磺酰脲类如氯嘧磺隆在酸性介质中不稳定。故选用乙腈作为样品的提取溶剂, 并在提取前使用 5 mL 水浸润 30 min。

#### 3.2.2 样品中脂肪的去除

在使用乙腈提取的过程中仍有少量脂肪溶解在乙腈中, 故在前处理中加入去除脂肪的步骤。液-液分配是经典的去脂方法, 本次实验采用常用溶剂正己烷(乙腈饱和)进行液-液分配。结果表明: 采用 20 mL 进行 2 次液-液分配即可达到理想的净化效果且不会造成目标分析物的损失。

#### 3.2.3 固相萃取条件优化

在固相萃取小柱的选择上, 采用了亲水亲脂平衡柱(HLB)和 C<sub>18</sub> 固相萃取柱进行实验, 结果表明 C<sub>18</sub> 柱的净化效果更好。淋洗时, 其中一份不使用淋洗液, 其他分别采用乙腈: 水为 8:2、7:3、6:4、5:5 的比例进行试验, 结果显示无论使用何种比例的淋洗液, 一些农药的回收率均无法达到要求。分析原因可能是淋洗液会造成一些中等极性农药的损失, 故不采用淋洗步骤。根据文献<sup>[14-16]</sup>报道, 采用乙腈作为洗脱溶剂。洗脱时分别用 4、5、6、7、8 mL 乙腈洗脱, 结果显示 6 mL 乙腈能够有效地将农药洗脱下来, 随着洗脱溶剂体积的增加会将一些杂质洗脱下来使回收率降低, 本文在重复 6 次实验的条件下选择一个弱极性农药和一个中等极性农药为例, 如图 1、2。

## 3.3 方法学验证

### 3.3.1 线性关系

用空白样品基质配置的标准工作溶液, 以各组分的峰面积(Y)相对的质量浓度(X)作标准曲线。实验表明, 待测物质在 0.01~0.1 μg/mL 范围内呈良好的线性关系(*r* 为 0.9988~0.9999), 可以满足定量分析的需要。

### 3.3.2 回收率、精密度和检测下限

在空白大豆样品中添加不同水平的混合标准溶液, 按照 1.3.3 步骤进行回收率实验, 每个添加浓度

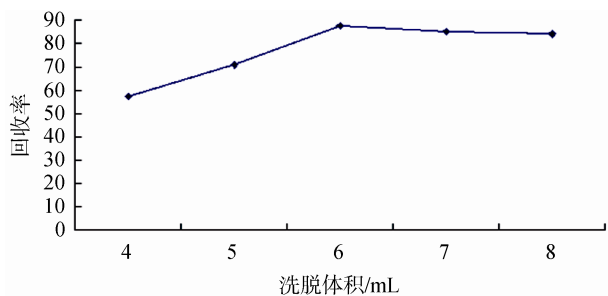


图 1 不同体积乙腈洗脱效果(溴苯腈)

Fig. 2 Effect of acetonitrile elution solvent on bromoxynil recovery

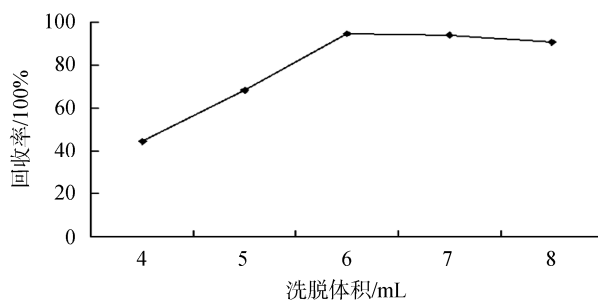


图 2 不同体积乙腈洗脱效果(咪唑乙烟酸)

Fig. 2 Effect of acetonitrile elution solvent on imazethapyr recovery

表 3 线性关系、相关系数和标准加入回收率

Table 3 Linear equations, correlation coefficients and recoveries of 26 pesticides in soybean

农药 pesticides	相关系数	线性范围 /( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	线性方程	添加浓度 /( $\text{mg}/\text{kg}$ )	平均回收率 $n=6$ (%)	RSD $n=6$ (%)
戊环唑 azaconazole	0.9999	0.01~0.1	$Y=6.04 \times 10^4 X - 2.75^5$	0.01	79.24	2.13
				0.02	82.36	4.80
				0.03	85.07	3.01
溴苯腈 bromoxynil	0.9998	0.01~0.1	$Y=2.30 \times 10^4 X - 7.67^4$	0.01	87.66	4.25
				0.02	90.12	6.99
				0.03	92.88	4.81
丁酮威 butocarboxim	0.9998	0.01~0.1	$Y=2.11 \times 10^4 X + 2.3^5$	0.01	80.03	4.21
				0.02	87.15	5.72
				0.03	91.02	4.79
氯嘧磺隆 chlorimuron-ethyl	0.9999	0.01~0.1	$Y=2.34 \times 10^3 X - 1.06^4$	0.01	76.73	3.08
				0.02	77.98	4.69
				0.03	81.60	3.36
氰草净 cyanazine	0.9995	0.01~0.1	$Y=3.93 \times 10^4 X - 1.45^5$	0.01	71.19	1.29
				0.02	76.25	3.19
				0.03	79.83	2.63
氟啶酮 fluridone	0.9998	0.01~0.1	$Y=1.29 \times 10^5 X - 1.45^5$	0.01	93.13	2.22
				0.02	103.98	3.74
				0.03	97.81	2.85
甲氧咪草烟 imazamox	0.9992	0.01~0.1	$Y=2.62 \times 10^4 X - 1.07^5$	0.01	80.06	5.83
				0.02	83.44	6.71
				0.03	89.53	6.02
灭草喹 imazaquin	0.9991	0.01~0.1	$Y=4.17 \times 10^4 X - 1.21^5$	0.01	84.91	4.99
				0.02	108.33	5.89
				0.03	90.76	5.27

续表 3

农药 pesticides	相关系数	线性范围 /( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	线性方程	添加浓度 /( $\text{mg}/\text{kg}$ )	平均回收率 $n=6(\%)$	RSD $n=6(\%)$
吡唑解草酯 mefenpyr-diethyl	0.9996	0.01~0.1	$Y=1.50\times 10^5 X-5.31^5$	0.01	78.20	3.20
		0.01~0.1		0.02	90.34	4.63
		0.01~0.1		0.03	88.27	4.07
甜菜宁 phenmedipham	0.9999	0.01~0.1	$Y=1.12\times 10^5 X-5.32^5$	0.01	87.48	2.38
		0.01~0.1		0.02	92.68	4.25
		0.01~0.1		0.03	98.05	3.61
氟吡酰草胺 picolinafen	0.9991	0.01~0.1	$Y=4.19\times 10^4 X-9.74^4$	0.01	71.01	3.71
		0.01~0.1		0.02	79.26	6.48
		0.01~0.1		0.03	85.31	5.28
灭草猛 vernolate	0.9999	0.01~0.1	$Y=2.36\times 10^4 X+8.67^4$	0.01	65.28	2.14
		0.01~0.1		0.02	71.93	3.57
		0.01~0.1		0.03	73.48	2.83
氟噻甲草酯 fluthiacet-methy	0.9995	0.01~0.1	$Y=1.53\times 10^4 X-7.86^4$	0.01	79.26	1.48
		0.01~0.1		0.02	84.31	3.97
		0.01~0.1		0.03	83.49	2.33
酞菌酯 nitrothal-isoprophy	0.9992	0.01~0.1	$Y=2.39\times 10^3 X-6.82^3$	0.01	77.58	1.54
		0.01~0.1		0.02	83.22	3.88
		0.01~0.1		0.03	83.92	2.35
啶氧菌酯 picolinafen	0.9997	0.01~0.1	$Y=3.64\times 10^5 X+4.9^5$	0.01	80.23	5.33
		0.01~0.1		0.02	89.34	7.46
		0.01~0.1		0.03	93.28	6.28
啶斑肟 pyrifenox	0.9992	0.01~0.1	$Y=2.39\times 10^3 X-6.82^3$	0.01	81.98	1.09
		0.01~0.1		0.02	83.09	2.47
		0.01~0.1		0.03	89.41	1.85
烯效唑 uniconazole	0.9988	0.01~0.1	$Y=7.44\times 10^3 X-3.36^4$	0.01	80.08	6.72
		0.01~0.1		0.02	88.08	7.64
		0.01~0.1		0.03	87.16	7.29
克草猛 pebulate	0.9999	0.01~0.1	$Y=3.74\times 10^4 X-1.14^5$	0.01	69.37	3.58
		0.01~0.1		0.02	75.92	5.09
		0.01~0.1		0.03	82.69	4.31
甲咪唑烟酸 imazapic	0.9999	0.01~0.1	$Y=2.29\times 10^4 X-7.44^4$	0.01	80.15	6.01
		0.01~0.1		0.02	89.71	8.74
		0.01~0.1		0.03	96.33	7.25
咪唑乙烟酸 imazethapry	0.9996	0.01~0.1	$Y=3.55\times 10^4 X-9.50^4$	0.01	94.61	4.12
		0.01~0.1		0.02	114.67	5.62
		0.01~0.1		0.03	98.04	4.39

续表 3

农药 pesticides	相关系数	线性范围 /( $\mu\text{g/mL}$ )	线性方程	添加浓度 /( $\text{mg/kg}$ )	平均回收率 $n=6(\%)$	RSD $n=6(\%)$
异丙隆 isoproturon	0.9993	0.01~0.1	$Y=1.30 \times 10^5 X - 5.85^5$	0.01	73.77	3.73
		0.01~0.1		0.02	74.30	5.89
		0.01~0.1		0.03	85.62	4.06
猛杀威 promecarb	0.9995	0.01~0.1	$Y=1.64 \times 10^5 X - 8.83^5$	0.01	69.24	3.70
		0.01~0.1		0.02	70.17	5.24
		0.01~0.1		0.03	74.85	4.47
茶嘧氟 TCMTB	0.9996	0.01~0.1	$Y=6.62 \times 10^3 X + 1.9^4$	0.01	80.12	2.88
		0.01~0.1		0.02	85.60	4.32
		0.01~0.1		0.03	86.72	3.86
灭菌唑 triticonazole	0.9997	0.01~0.1	$Y=8.50 \times 10^4 X - 2.60^5$	0.01	72.94	4.89
		0.01~0.1		0.02	77.59	6.29
		0.01~0.1		0.03	80.61	5.45
灭除威 XMC	0.9999	0.01~0.1	$Y=3.67 \times 10^4 X - 2.04^5$	0.01	86.67	6.37
		0.01~0.1		0.02	92.74	8.41
		0.01~0.1		0.03	98.31	7.69
混杀威 trimethacarb	0.9993	0.01~0.1	$Y=4.49 \times 10^4 X - 2.67^5$	0.01	69.94	2.11
		0.01~0.1		0.02	76.30	4.69
		0.01~0.1		0.03	81.68	3.74

平行重复 6 次, 测定精密度, 结果显示 26 种农药加标回收率在 65.28%~114.67% 之间, 精密度在 1.09%~6.72% 之间。回收率和精密度均满足检测要求。在 0.01 mg/kg 的添加水平上, 所有 26 种农药的仪器信噪比均大于 10, 确定该方法的检测下限可达 0.01 mg/kg。

#### 4 结 论

本文建立了大豆中 26 种农药的高效液相色谱-串联质谱联用检测方法。各类农药均在 20 min 内流出。C<sub>18</sub> 固相萃取小柱的使用提高了净化效率, 有效地降低了基质效应。该方法灵敏度、重现性良好, 回收率和精密度均符合残留检测要求。该方法可用于大批量样品的测定。

#### 参考文献

- [1] 吴春华, 陈欣. 农药对农区生物多样性的影响[J]. 应用生态学报, 2004, 15(2): 341-344.  
Wu CH, Chen X. Impact of pesticides on biodiversity in agricultural areas [J]. Chin J Appl Ecol, 2004, 15(2): 341-344.
- [2] 周海燕, 丁晓霞, 印南日, 等. 我国大豆农药残留限量标准及国际比对研究[J]. 农产品质量与安全, 2013, (2): 38-40.  
Zhou HY, Ding XX, Ying NR, et al. Comparative study of Maximum Residue Limits of Pesticides in soybean[J]. Qual Safe Agro-Prod, 2013, (2): 38-40.
- [3] Alder L, Greulich K, Kempe G, et al. Residue analysis of 500 high priority pesticides: Better by GC-MS or LC-MS/MS[J]. Mass Spectr Rev, 2006, 25(6): 838-865.
- [4] 祁彦, 占春蕊, 张新忠, 等. 高效液相色谱法测定大豆中 13 种三嗪类除草剂多残留[J]. 分析化学, 2006, 34(6): 787-790.  
Qi Y, Zhan CR, Zhang XZ, et al. Simultaneous Determination of Thirteen Triazine Herbicides Residues in Soybeans by High Performance Liquid Chromatography[J]. Chin J Anal Chem, 2006, 34(6): 787-790.
- [5] 王智良, 安静, 王晓红, 等. 玉米和大豆中多种有机氯农药残留检测方法研究[J]. 食品研究与开发, 2013, (7): 97.  
Wang ZL, An J, Wang XH, et al. Method Research of Multi Organochlorine Pesticides Determination Technology in Corn and Soybean[J]. Food Res Dev, 2013, (7): 97.
- [6] Lehotay SJ, Collaborators MO, Hans AVGMC, et al.

- Determination of Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate: Collaborative Study [J]. *J AOAC Int*, 2007, (90): 485-519.
- [7] 沈伟健, 桂倩雯, 余可垚, 等. 气相色谱-负化学离子源质谱测定大豆和玉米中 12 种三唑类杀菌剂的残留量[J]. *色谱*, 2009, 27(1): 91-95.
- Shen WJ, Gui QW, Yu KY, *et al.* Determination of 12 azole fungicide residues in beans and corn by offline disperse solid phase extraction and gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry[J]. *Chin J Chromatogr*, 2009, 27(1): 91-95.
- [8] 刘亚伟, 董一威, 孙宝利, 等. QuEChERS 在食品中农药多残留检测的应用研究进展[J]. *食品科学*, 2009, 30(9): 285-289.
- Liu YW, Dong YW, Sun BL, *et al.* Summary of Application of QuEChERS Method in Multiresidue Determination of Pesticides in Food[J]. *Food Sci*, 2009, 30(9): 285-289.
- [9] Nemoto S, Lehotay SJ. Analysis of Multiple Herbicides in Soybeans Using Pressurized Liquid Extraction and Capillary Electrophoresis [J]. *J Agric Food Chem*, 1998, 46(2): 191.
- [10] 王素利, 任丽萍, 刘聪云, 等. 分散固相萃取净化液相色谱-质谱联用快速检测糙米中的多种残留农药[J]. *分析实验室*, 2009, 28(4): 38-42.
- Wang SL, Ren LP, Liu CY, *et al.* Determination of pesticide residues in unpolished rice by high performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Chin J Anal Lab*, 2009, 28(4): 38-42.
- [11] Diez C, Traag WA, Zommer P, *et al.* Comparison of an acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” method with classical multi-residue methods for the extraction of herbicide residues in barley samples [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1131(1): 11-23.
- [12] 吴斌, 丁涛, 柳茵, 等. 高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱快速检测 6 种农产品中 96 种农药的残留量[J]. *色谱*, 2012, 30(12): 1246-1252.
- Wu B, Ding T, Liu H, *et al.* Fast screening ninety-six pesticides in six kinds of agricultural products by high performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbit trap high-resolution mass spectrometry[J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(12): 1246-1252.
- [13] 刘玉波, 樊明涛, 梁俊, 等. 改进的 QuEChERS-GC-EDC 法测定苹果中 4 种拟除虫菌酯农药残留[J]. *西北农业学报*, 2009, 18(4): 61-65.
- Liu YB, Fan MT, Liang J, *et al.* Determination of 4 Pyrethroids in Apple by QuEChERS-GC-ECD[J]. *Acta Agric Borea Sinica*, 2009, 18(4): 61-65.
- [14] 王和兴, 黎源倩, 雍莉, 等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定大豆和大米中的磺酰胺类和二苯醚类除草剂残留[J]. *色谱*, 2007, 25(7): 536-540.
- Wang HX, Li YQ, Yong L, *et al.* Simultaneous Determination of Sulfonylurea and Diphenyl ether Herbicide Residues in Soybean and Rice by High Performance Liquid Chromatography[J]. *Chin J Chromatogr*, 2007, 25(7): 536-540.
- [15] 孔祥虹, 何强, 李春艳. 气相色谱-质谱法同时检测枸杞子中的克百威、氧环唑、莎稗磷[J]. *农药*, 2010, 49(3): 188-190.
- Kong XH, He Q, Li CY. Determination of Carbofuran, Azaconazole and Anilofos in Barbary Wolfberry Fruit Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. *Agrochemicals*, 49(3): 188-190.
- [16] Barcelo D, Hennion MC. On-line sample handling strategies for the trace-level determination of pesticides and their degradation products in environmental waters [J]. *Anal Chim Acta*, 1995, 318: 1-41.

(责任编辑: 赵静)

## 作者简介



谢怡冉, 硕士, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: shine\_xyr@163.com



侯红漫, 博士, 教授, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: hohongman@dlpu.edu.cn