

QuEChERS 结合气相色谱三重四极杆串联质谱法测定大白菜中 80 种农药残留

陈思敏, 林腾奕, 李 南, 熊含鸿, 洪泽淳, 郑悦珊, 刘莹莹, 梁旭霞*

(广东省食品检验所, 广州 510435)

摘要: 目的 建立 QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged, safe)结合气相色谱三重四极杆串联质谱法(gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry, GC-MS/MS)同时测定大白菜中 80 种农药多残留的分析方法。**方法** 样品加入乙腈后使用漩涡混合提取, 应用 QuEChERS 方法进行净化处理。采用多反应离子监测模式对 80 种农药的定量离子对和定性离子对进行监测。**结果** 在 42 min 内完成 80 种目标化合物的分离分析。80 种农药在 5~200 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好, 相关系数(r)均大于 0.998, 定量限为 1.00~8.53 $\mu\text{g/kg}$ 。80 种农药在 20、50 和 100 $\mu\text{g/kg}$ 添加水平的回收率为 80.1%~113.0%, 相对标准偏差为 0.1%~7.9% ($n=6$)。**结论** 该方法简单、快速、准确、灵敏高, 适合用于大白菜中多农药残留的测定。

关键词: QuEChERS; 气相色谱三重四极杆串联质谱法; 大白菜; 农药残留

Detection of 80 pesticide residues in cabbage by QuEChERS combined with gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry

CHEN Si-Min, LIN Teng-Yi, LI Nan, XIONG Han-Hong, HONG Ze-Chun, ZHENG Yue-Shan,
LIU Ying-Ying, LIANG Xu-Xia*

(Guangdong Institute for Food Inspection, Guangzhou 510435, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of 80 pesticide residues in cabbage by QuEChERS combined with gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** After adding acetonitrile, the sample was extracted by vortex mixing and purified by QuEChERS method. The multi-reactive ion monitoring mode was used to monitor the quantitative and qualitative ion pairs of 80 pesticides. **Results** This method completed the separation analysis of 80 target compounds in 42 min. The linear relationship of 80 pesticides was good in the range of 5–200 $\mu\text{g/L}$, correlation coefficients were greater than 0.998, and the limits of quantification of the method were 1.00–8.53 $\mu\text{g/kg}$. The recoveries of 80 pesticides at 20, 50 and 100 $\mu\text{g/kg}$ levels ranged from 80.1% to 113.0%, and the relative standard deviations were 0.1%–7.9% ($n=6$). **Conclusion** This method is simple, fast, accurate and sensitive, which is suitable for detecting 80 pesticide residues in cabbage.

KEY WORDS: QuEChERS; gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry; cabbage; pesticide residue

基金项目: 广东省食品药品监督管理局科技创新项目(2018TDB11)、广东省食品检验所科技创新基金项目(2019JS08)

Fund: Support by Guangdong Provincial Food and Drug Administration, Science and Technology Innovation Project (2018TDB11), Guangdong Institute for Food Inspection, Science and Technology Innovation Project (2019JS08)

*通讯作者: 梁旭霞, 博士, 主任技师, 主要研究方向为食品理化检测与食品安全。E-mail: liangxuxia@126.com

*Corresponding author: LIANG Xu-Xia, Ph.D, Chief Technician, Guangdong Institute of Food Inspection, No.1103 Zengcha Road, Baiyun District, Guangzhou 510435, China. E-mail: liangxuxia@126.com

1 引言

大白菜富含维生素、矿物质、蛋白质、脂肪及纤维素等营养物质,并具有一定的药用价值。大白菜是我国所产叶类菜中作为新鲜品种出口中的佼佼者,又因耐贮、耐运,在出口市场一直占有重要位置。尤其天津大白菜,又以其独特风味、食用习惯,在国内、外市场享有一定信誉,目前主要销往港、澳及东南亚等地区。

大白菜在种植过程中易发生霜霉病、黑腐病、软腐病等病虫害,种植农户通过施加二嗪磷、乐果、戊菌唑等农药作为治理手段^[1,2]。但是随着新的农药品种不断推出,大白菜中农药残留的检测项目不断增加,之前的单一类农药分析难以满足大批量样品中多类农药残留的检测需求,所以多农药残留分析技术是今后的发展趋势^[3,4]。

大白菜中农药残留分析常采用气相色谱法、气相色谱质谱联用法和液相色谱质谱联用法^[5-8]。之前大白菜农药残留检测一般因农药分类的不同而异,如拟除虫菊酯类农药和有机氯类农药运用气相色谱仪(ECD 检测器)进行测定^[9,10];有机磷类农药运用气相色谱仪(FPD 或 NPD 检测器)进行测定;但是新型农药具有易降解、极性范围广的特点,难以满足批量分析大白菜中农药多残留的需求。气相色谱三重四极杆串联质谱仪(gas chromatography triple quadrupole mass spectrometer, GC-MS/MS)具有灵敏度高、选择性好、高通量、抗干扰能力强等优点,且采用的多反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM)不仅解决了气相色谱法和液相色谱法在检测器灵敏度及确证检测技术上存在的不足,还可有效消除 GC-MS 选择离子扫描(scanning ion microscope, SIM)中存在的离子信息少、定性不准的问题,因此已成为复杂基质样品中多农药残留筛查分析的理想技术^[11-13]。

气相色谱三重四极杆串联质谱仪可以通过对离子的选择,诱导母离子发生二次电离,减少样品基体干扰,可大大提高方法的选择性和灵敏度^[14-16];QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, safe)方法以其前处理简单、分析速度快的优点,已广泛用于动植物性食品中农兽药残留的分析检测。因此本研究将 QuEChERS 前处理和气相色谱三重四极杆串联质谱法联用,对大白菜中 80 种农药残留进行定性定量分析,以期为大批量检测大白菜中多种农药残留的实际检测工作提供一种有效、实用的方法。

2 材料与amp;方法

2.1 仪器与试剂

GCMS-TQ8040 气相色谱三重四极杆串联质谱仪(日本岛津公司); Beckman Coulter 离心机(美国贝克曼库尔特公司); Multi-Tube Vortexer 多管漩涡混合仪(上海安

谱实验科技股份有限公司); AutoEVA-60 氮吹仪(厦门睿科仪器有限公司)。

六氯苯、二嗪磷、啉霉胺、啉丙磷、乙啉硫磷、扑灭津、胺丙畏、特丁津、异稻瘟净、除线磷、氯唑磷、五氯苯胺、抗蚜威、炔苯酰草胺、甲基毒死蜱、乐果、乙草胺、敌草净、甲基立枯磷、甲草胺、甲基嘧啶磷、扑草净、毒死蜱、甲霜灵、去草净、禾草丹、毒壤磷、异丙甲草胺、乙基虫螨磷、马拉硫磷、杀螟硫磷、啉菌环胺、灭草松、氧异柳磷、三唑酮、二甲戊灵、对硫磷、甲基异柳磷、乙基溴硫磷、异柳磷、啉硫磷、敌稗、戊菌唑、氟醚唑、丁草胺、苯硫威、脱叶磷、氟丁酰草胺、溴苯烯磷、杀扑磷、萘丙酰草胺、啉菌酯、己啉醇、杀螨酯、多效唑、吡氟禾草灵、稻瘟灵、地胺磷、乙酯杀螨醇、除草醚、异啉磷、氟酰胺、乙硫磷、三氟硝草醚、啉菌酯、啉菌啉、增效醚、三唑磷、吡啉胺、乙啉啉、胺菊酯、啉霜灵、吡丙啉、异菌脲、啉啉菌酮、苯硫磷、三氯杀螨砒、定菌磷、乙基谷硫磷、氟胺氰菊酯标准物质(浓度均为 100 $\mu\text{g/mL}$, 天津阿尔塔科技有限公司)。

乙腈(色谱纯,德国 Merck 公司); 丙酮(色谱纯,广州化学试剂厂); 乙酸乙酯(色谱纯,天津市康科德公司); 萃取盐包(主要成分为:4 g 硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠,美国安捷伦公司); 氯化钠(分析纯,广州化学试剂厂); 无水硫酸镁(分析纯,上海麦克林公司); 石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)粉(200-400 目,美国 StanQulk 公司)、乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(primary secondary amine, PSA)粉(40~63 μm 60 A, 天津 Agela Technologies 公司); 实验用水为超纯水(德国 Merck 公司)。

大白菜样品购于当地超市。

2.2 实验方法

2.2.1 溶液配制

混合标准中间液配制: 分别准确移取 80 种农药标准物质,用乙酸乙酯稀释成浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准中间液,于-18 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存待用(有效期 3 个月)。

基质混合标准工作溶液:用空白基质溶液将混合标准中间液逐级稀释为 5、10、20、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的基质混合标准工作溶液。

2.2.2 样品前处理

(1)提取

将蔬菜样品切碎,置于料理机打碎混匀。称取 10 g 试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 塑料离心管中,加入 10 mL 乙腈、4 g 硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠及 1 颗陶瓷均质子,盖上离心管盖,漩涡混合振荡 3 min 后 8000 r/min 离心 5 min。

(2)净化

吸取 5 mL 上清液加到内含 900 mg 无水硫酸镁、150 mg

PSA 及 15 mg GCB 的 15 mL 塑料离心管中。漩涡混合振荡 3 min 后 8000 r/min 离心 5 min, 准确吸取 2 mL 上清液, 40 °C 水浴氮吹至近干。加入 1 mL 乙酸乙酯复溶, 过膜待测。

2.2.3 气相色谱三重四极杆串联质谱仪条件

(1) 气相色谱条件

VF-1701 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 色谱柱流量: 1.0 mL/min; 色谱柱温度: 40 °C; 温度程序: 40 °C(1 min)–40 °C/min–120 °C–5 °C/min–240 °C–12 °C/min–300 °C(10 min); 进样模式: 不分流; 进样口温度: 280 °C; 载气: He; 线速度: 36.1 cm/sec; 总流量: 40.0 mL/min。

(2) 质谱条件

离子源: EI 源, 70 eV; 离子源温度: 230 °C; 接口温度: 280 °C; CID 气: 氩气; 检测器电压(相对于调谐结果): 0.6 kV; 扫描模式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM), 具体参数见表 1。

3 结果与分析

3.1 农药种类的选择

根据 GB 2763-2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[17]中对大白菜的限量要求和国内各个省市对市售大白菜中农药残留状况的调查。选取其中不合格率较高、检出率较高的农药种类, 共筛选出 80 种常见高风险农药进行检测。

3.2 三重四极杆-气相色谱质谱条件的优化

将 80 种农药标准溶液配制成 50 μg/L 浓度的混合标准溶液, 选出各化合物特征母离子, 再做产物离子扫描, 同时优化各化合物的碰撞能量。通过优化, 选出每个化合物两组离子对, 响应值高的作为定量离子对, 次之作为定性离子对, 优化结果见表 1。

表 1 80 种农药的质谱参数
Table 1 Mass spectrometry parameters of 80 kinds of pesticides

编号	农药名称	CAS 号	保留时间/min	定量离子对(<i>m/z</i>)	碰撞电压/V	定性离子对(<i>m/z</i>)	碰撞电压/V
1	六氯苯	118-74-1	16.515	283.80>213.90	30	283.80>248.80	15
2	二嗪磷	333-41-5	19.671	137.10>84.00	10	137.10>54.00	20
3	嘧霉胺	53112-28-0	20.168	198.00>183.10	15	198.00>118.00	35
4	嘧丙磷	96182-53-5	20.210	233.90>110.10	15	260.80>137.20	15
5	乙嘧硫磷	38260-54-7	20.587	181.00>153.10	5	168.00>153.10	5
6	扑灭津	139-40-2	20.653	214.20>172.20	10	229.10>58.10	10
7	胺丙畏	31218-83-4	20.979	138.00>110.00	10	138.00>64.00	15
8	特丁津	5915-41-3	21.062	228.90>173.10	5	172.90>172.00	5
9	异稻瘟净	26087-47-8	21.486	203.90>91.00	5	121.90>121.00	15
10	除线磷	97-17-6	21.580	278.90>222.90	15	222.90>204.90	15
11	氯唑磷	42509-80-8	21.590	161.00>119.10	5	161.00>146.00	5
12	五氯苯胺	527-20-8	21.616	262.80>192.00	20	264.90>194.00	20
13	抗蚜威	23103-98-2	21.654	238.00>166.20	10	166.00>55.10	20
14	炔苯酰草胺	23950-58-5	21.770	173.00>145.00	15	175.00>147.00	15
15	甲基毒死蜱	5598-13-0	22.076	285.90>92.90	20	287.90>92.90	20
16	乐果	60-51-5	22.310	86.90>46.00	15	142.90>111.00	10
17	乙草胺	34256-82-1	22.529	222.90>132.20	20	222.90>147.20	5
18	敌草净	1014-69-3	22.699	213.00>58.10	10	213.00>171.20	5
19	甲基立枯磷	57018-4-9	22.732	265.00>250.00	15	265.00>93.00	25
20	甲草胺	15972-60-8	22.924	188.10>160.20	10	160.00>132.10	10
21	甲基嘧啶磷	29232-93-7	23.075	290.00>125.00	20	232.90>151.00	5
22	扑草净	7287-19-6	23.188	226.10>184.10	10	241.20>184.10	12

续表 1

编号	农药名称	CAS 号	保留时间/min	定量离子对(m/z)	碰撞电压/V	定性离子对(m/z)	碰撞电压/V
23	毒死蜱	2921-88-2	23.610	196.90>169.00	15	198.90>171.00	15
24	甲霜灵	57837-19-1	23.649	234.00>146.10	20	220.00>192.10	5
25	去草净	886-50-0	23.744	241.20>185.10	6	241.20>170.10	14
26	禾草丹	28249-77-6	23.796	100.00>72.00	5	124.90>89.00	15
27	毒壤磷	327-98-0	23.959	296.80>268.90	10	298.80>270.90	10
28	异丙甲草胺	51218-45-2	24.318	238.00>162.20	10	162.20>133.20	15
29	乙基虫螨磷	23505-41-1	24.346	318.10>166.10	10	318.10>182.00	10
30	马拉硫磷	121-75-5	24.667	126.90>99.00	5	172.90>99.00	15
31	杀螟硫磷	122-14-5	24.909	277.00>260.00	5	277.00>109.00	20
32	噻菌环胺	121552-61-2	25.011	225.20>224.30	10	224.20>208.20	20
33	灭草松	26225-79-6	25.186	206.90>161.10	5	161.00>105.10	10
34	氧异柳磷	31120-85-1	25.439	229.00>200.90	10	229.00>121.00	25
35	三唑酮	43121-43-3	25.502	208.00>181.10	5	208.00>111.00	20
36	二甲戊灵	40487-42-1	25.491	251.80>162.20	10	251.80>161.10	15
37	对硫磷	56-38-2	25.664	290.90>109.00	10	138.90>109.00	5
38	甲基异柳磷	99675-3-3	25.703	199.00>121.00	10	241.10>199.10	10
39	乙基溴硫磷	4824-78-6	25.931	358.70>302.80	15	302.80>284.70	15
40	异柳磷	25311-71-1	26.023	212.90>121.10	10	212.90>185.10	5
41	啶硫磷	13593-3-8	26.203	146.00>118.00	10	146.00>91.00	30
42	敌稗	709-98-8	26.202	161.00>99.00	30	161.00>90.00	25
43	戊菌唑	66246-88-6	26.496	248.00>157.10	25	248.00>192.10	15
44	氟醚唑	112281-77-3	26.834	336.00>217.90	20	336.00>203.80	30
45	丁草胺	23184-66-9	26.840	188.10>160.20	10	236.90>160.20	5
46	苯硫威	62850-32-2	27.112	160.10>72.10	10	72.00>56.00	10
47	脱叶磷	78-48-8	27.368	202.00>147.00	5	169.00>57.10	5
48	氟丁酰草胺	113614-8-7	27.631	176.10>91.10	10	221.00>193.10	5
49	溴苯烯磷	33399-0-7	27.715	266.90>159.10	15	268.90>161.10	15
50	杀扑磷	950-37-8	27.763	144.90>85.00	5	144.90>58.10	15
51	萘丙酰草胺	15299-99-7	28.023	128.00>72.10	5	128.00>100.10	10
52	醚菌酯	143390-89-0	28.015	116.00>89.00	15	116.00>63.00	30
53	己唑醇	79983-71-4	28.153	231.00>175.00	10	256.00>82.10	10
54	杀螨酯	80-33-1	28.411	175.00>111.00	10	111.00>75.00	15
55	多效唑	76738-62-0	28.537	236.00>125.10	10	236.00>167.00	10
56	吡氟禾草灵	69806-50-4	28.467	281.90>91.00	20	281.90>238.00	20
57	稻瘟灵	50512-35-1	28.650	162.10>85.00	20	162.10>134.00	5
58	地胺磷	950-10-7	28.756	196.00>139.90	15	168.00>139.90	5

续表 1

编号	农药名称	CAS 号	保留时间/min	定量离子对(<i>m/z</i>)	碰撞电压/V	定性离子对(<i>m/z</i>)	碰撞电压/V
59	乙酯杀螨醇	510-15-6	29.000	139.10>111.00	10	251.10>139.10	15
60	除草醚	1836-75-5	29.226	202.00>139.10	20	282.90>253.00	10
61	异唑磷	18854-1-8	29.247	177.10>130.00	10	177.10>116.10	15
62	氟酰胺	66332-96-5	29.314	173.00>145.10	15	280.90>173.00	10
63	乙硫磷	563-12-2	29.477	230.90>129.00	20	230.90>175.00	10
64	三氟硝草醚	15457-5-3	29.805	190.00>126.10	10	190.00>75.00	20
65	肟菌酯	141517-21-7	29.791	116.00>89.00	15	131.00>89.00	30
66	腈菌唑	88671-89-0	29.996	179.00>125.10	10	179.00>90.00	30
67	增效醚	51-3-6	30.007	176.10>103.10	25	176.10>131.10	15
68	三唑磷	24017-47-8	30.671	161.00>134.00	8	161.00>106.00	14
69	吡螨胺	119168-77-3	31.088	275.90>171.10	10	332.90>171.00	15
70	乙螨唑	153233-91-1	31.285	141.00>113.00	15	141.00>63.10	30
71	胺菊酯	7696-12-0	31.320	164.00>107.10	10	164.00>77.10	25
72	噁霜灵	77732-9-3	31.477	164.00>107.10	10	164.00>77.10	25
73	吡丙醚	95737-68-1	31.382	163.00>132.10	5	163.00>117.10	25
74	异菌脲	36734-19-7	31.729	136.10>96.00	15	136.10>78.10	20
75	咪唑菌酮	161326-34-7	31.827	187.00>124.00	25	243.90>187.00	5
76	苯硫磷	2104-64-5	32.039	238.00>237.20	10	268.00>180.20	20
77	三氯杀螨砜	116-29-0	31.978	169.00>141.10	5	169.00>77.10	25
78	定菌磷	13457-18-6	32.359	226.90>199.00	15	158.90>131.00	10
79	乙基谷硫磷	2642-71-9	32.974	221.00>193.10	10	232.00>204.10	10
80	氟胺氰菊酯	69409-94-5	33.641	132.00>77.10	15	160.00>77.10	20
			37.513	250.00>55.00	20	250.00>200.00	20
			37.653	250.00>55.00	20	250.00>200.00	20

3.3 前处理条件的优化

3.3.1 提取溶剂优化

农药残留检测常用的提取溶剂有丙酮、乙腈和乙酸乙酯。丙酮、乙腈和乙酸乙酯都可以溶解并提取极性和非极性农药,但丙酮不易与水分开,因此提取出的杂质较多;乙腈能与水混溶,但比较容易用盐析出,而且乙腈极性较大,一些非极性的杂质如油脂、蜡质和叶绿素等不会与农药一起被提取出来;乙酸乙酯容易将一些非极性亲脂性的杂质提取出来。在大白菜阴性样品中加入浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 80 种农药混合标准溶液,分别考察丙酮、乙腈和乙酸乙酯作为提取试剂对目标农药回收率的影响。实验结果表明,用乙腈作为提取溶剂时目标农药回收率最高,80 种目标农药回收率为 78.5%~111.3%;而用丙

酮和乙酸乙酯作为提取溶剂时,目标农药的回收率偏低,80 种目标农药回收率为 64.2%~89.2%;因此本研究选用乙腈作为提取溶剂。

3.3.2 净化条件优化

大白菜等果蔬样品中富含有机酸、脂肪酸和色素等,进行农药残留检测的时候会干扰目标物的检测。乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(PSA)对于中等极性或极性范围较广的多种化合物都具有良好的选择性,可以有效净化样品中的有机酸和糖;石墨化碳黑(GCB)具有碳正面的正六元环结构,对平面分子有极强的亲和力,适用于吸附样品中叶绿素、类胡萝卜素等色素;无水硫酸镁用于吸附有机提取液中水分。

通过查阅相关文献资料,在大白菜阴性样品中加入浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 80 种农药混合标准溶液,分别考察 3 组

净化剂(配比见表 2)对目标农药回收率的影响。实验结果表明, 第 1 组净化剂的净化效果较佳, 目标农药回收率为 79.3%~112.4%, 第 2 组回收率为 63.7%~89.1%, 第 3 组回收率为 68.3%~93.2%, 因此本研究选用第 1 组 900 mg 无水硫酸镁、150 mg PSA 及 15 mg GCB 作为净化剂, 实验结果见表 2。

表 2 净化条件实验结果

Table 2 Experimental results of purification conditions

净化剂组别	净化剂配比
1	900 mg 无水硫酸镁、150 mg PSA 及 15 mg GCB
2	900 mg 无水硫酸镁、50 mg PSA 及 50 mg GCB
3	900 mg 无水硫酸镁、100 mg PSA 及 5 mg GCB

3.4 方法验证

3.4.1 线性范围与定量限

将空白样品提取净化后所得的溶液作为配制混合标

准工作溶液的溶剂, 配制成质量浓度为 5、10、20、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的系列基质混合标准工作溶液。以信噪比为 10($S/N=10$)计算定量限(limits of quantification, LOQ), 方法的定量限在 1.00~8.53 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 0.01 $\mu\text{g/kg}$ 作为定量限实际应用意义不大, 现将定量限小于 1 $\mu\text{g/kg}$ 的参数统一定为 1 $\mu\text{g/kg}$ 。80 种农药在 5~200 $\mu\text{g/L}$ 的范围内线性关系良好, 相关系数(r)在 0.9985~0.9999 之间, 方法的定量限在 1.00~8.53 $\mu\text{g/kg}$ 之间。80 种农药的线性关系和定量限见表 3。

3.4.2 准确度和精密度

取大白菜阴性样品进行加标实验, 分别添加 20、50、100 $\mu\text{g/kg}$ 3 个浓度水平, 每个水平平行 6 次实验, 以加标回收率考察方法的准确度, 以相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)考察方法的精密度, 结果见表 3。结果显示, 80 种农药在 3 个加标水平下的平均回收率为 80.1%~113.0%, RSD 为 0.1%~7.9%, 符合农业部公告 2386 号《农药残留检测方法国家标准编制指南》中对准确度和精密度的要求, 说明本实验建立的方法可行, 可用于实际样品的检测。

表 3 80 种农药的线性关系和定量限

Table 3 Linear relationships and limits of quantitation of 80 kinds of pesticides

编号	农药名称	线性范围/ $(\mu\text{g/L})$	线性方程	相关系数(r)	LOQ/ $(\mu\text{g/kg})$
1	六氯苯	5~200	$Y=0.946038X+0.000068$	0.999525	1.00
2	二嗪磷	5~200	$Y=2.785489X-0.020038$	0.999779	1.00
3	啉霉胺	5~200	$Y=4.283175X+0.007294$	0.999543	1.00
4	啉丙磷	5~200	$Y=2.531202X-0.049464$	0.999511	1.00
5	乙啉硫磷	5~200	$Y=4.190300X-0.014992$	0.999865	1.00
6	扑灭津	5~200	$Y=4.726057X-0.093367$	0.999712	1.00
7	胺丙畏	5~200	$Y=8.024342X+0.094872$	0.999696	1.50
8	特丁津	5~200	$Y=2.968123X-0.049879$	0.999089	1.00
9	异稻瘟净	5~200	$Y=8.820471X-0.076529$	0.999527	1.00
10	除线磷	5~200	$Y=9.857334X-0.091470$	0.999795	1.00
11	氯唑磷	5~200	$Y=4.825877X-0.030689$	0.999648	1.09
12	五氯苯胺	5~200	$Y=3.058436X-0.046794$	0.999942	1.00
13	抗蚜威	5~200	$Y=7.289385X-0.046860$	0.999953	1.00
14	炔苯酰草胺	5~200	$Y=13.954976X-0.194837$	0.999475	1.00
15	甲基毒死蜱	5~200	$Y=2.762940X-0.032373$	0.999486	1.00
16	乐果	5~200	$Y=3.991760X-0.023562$	0.999928	4.69
17	乙草胺	5~200	$Y=2.772256X-0.034421$	0.999748	1.00
18	敌草净	5~200	$Y=3.596402X+0.018907$	0.999433	1.00
19	甲基立枯磷	5~200	$Y=7.945720X+0.001996$	0.999793	1.00
20	甲草胺	5~200	$Y=5.825176X+0.018684$	0.999888	1.00

续表 3

编号	农药名称	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	线性方程	相关系数(r)	LOQ/($\mu\text{g/kg}$)
21	甲基嘧啶磷	5~200	$Y=3.343618X-0.056899$	0.999715	1.00
22	扑草净	5~200	$Y=3.994903X-0.113630$	0.999660	1.00
23	毒死蜱	5~200	$Y=4.611998X-0.024879$	0.999839	1.00
24	甲霜灵	5~200	$Y=2.415125X+0.008987$	0.999856	1.00
25	去草净	5~200	$Y=6.956103X-0.024908$	0.999841	1.00
26	禾草丹	5~200	$Y=19.469554X+0.022897$	0.999812	1.00
27	毒壤磷	5~200	$Y=6.124356X-0.012683$	0.999791	1.00
28	异丙甲草胺	5~200	$Y=15.624704X+0.083004$	0.999764	1.00
29	乙基虫螨磷	5~200	$Y=2.156581X-0.034739$	0.999738	1.00
30	马拉硫磷	5~200	$Y=7.811716X+0.135459$	0.999648	1.59
31	杀螟硫磷	5~200	$Y=4.439496X-0.064678$	0.999754	1.00
32	噻菌环胺	5~200	$Y=25.106145X-0.082112$	0.999863	1.00
33	灭草松	5~200	$Y=4.194678X+0.082775$	0.999343	1.00
34	氧异柳磷	5~200	$Y=23.832952X-0.230612$	0.999814	1.00
35	三唑酮	5~200	$Y=3.580542X-0.068705$	0.999435	1.00
36	二甲戊灵	5~200	$Y=2.601666X-0.029568$	0.999893	1.00
37	对硫磷	5~200	$Y=2.500971X-0.006342$	0.999539	1.00
38	甲基异柳磷	5~200	$Y=18.376183X+0.079325$	0.999689	1.00
39	乙基溴硫磷	5~200	$Y=5.230840X-0.095877$	0.999902	1.00
40	异柳磷	5~200	$Y=8.567670X+0.042680$	0.999977	1.00
41	啶硫磷	5~200	$Y=13.653309X+0.537262$	0.999861	1.00
42	敌稗	5~200	$Y=3.111051X-0.000711$	0.999121	1.00
43	戊菌唑	5~200	$Y=7.218001X-0.047509$	0.999795	1.00
44	氟醚唑	5~200	$Y=1.648387X-0.045533$	0.999705	1.00
45	丁草胺	5~200	$Y=3.641711X+0.102766$	0.999380	1.58
46	苯硫威	5~200	$Y=12.215419X-0.000998$	0.999947	1.00
47	脱叶磷	5~200	$Y=5.232132X-0.079983$	0.999686	1.00
48	氟丁酰草胺	5~200	$Y=10.436424X-0.025551$	0.999389	1.02
49	溴苯烯磷	5~200	$Y=7.987655X-0.129822$	0.999808	1.00
50	杀扑磷	5~200	$Y=13.333035X+0.007759$	0.999766	1.00
51	萘丙酰草胺	5~200	$Y=9.272151X+0.104708$	0.999520	1.76
52	醚菌酯	5~200	$Y=14.429795X+0.316695$	0.999826	1.00
53	己唑醇	5~200	$Y=1.323876X-0.006993$	0.999118	3.98
54	杀螨酯	5~200	$Y=20.887517X-0.096368$	0.999766	1.00
55	多效唑	5~200	$Y=9.832035X+0.092095$	0.999713	1.00
56	吡氟禾草灵	5~200	$Y=5.128494X-0.038278$	0.999743	1.00

续表 3

编号	农药名称	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	线性方程	相关系数(r)	LOQ/($\mu\text{g/kg}$)
57	稻瘟灵	5~200	$Y=4.291985X-0.024876$	0.999424	1.00
58	地胺磷	5~200	$Y=9.022134X-0.063246$	0.999923	1.00
59	乙酯杀螨醇	5~200	$Y=17.803860X+0.101378$	0.999812	1.00
60	除草醚	5~200	$Y=3.866503X-0.032519$	0.999644	1.00
61	异唑磷	5~200	$Y=0.224437X+0.152965$	0.999777	8.53
62	氟酰胺	5~200	$Y=51.093512X+0.121820$	0.999735	1.00
63	乙硫磷	5~200	$Y=8.658346X+0.021619$	0.999859	1.01
64	三氟硝草醚	5~200	$Y=4.969352X-0.107965$	0.999763	1.00
65	肟菌酯	5~200	$Y=11.429575X+0.205103$	0.999762	1.22
66	腈菌唑	5~200	$Y=8.509806X-0.027104$	0.999784	1.00
67	增效醚	5~200	$Y=10.776405X+0.058466$	0.999952	1.00
68	三唑磷	5~200	$Y=6.766419X+0.516053$	0.999431	3.13
69	吡螨胺	5~200	$Y=7.910520X-0.010481$	0.999865	1.00
70	乙螨唑	5~200	$Y=5.262123X+0.027399$	0.999655	3.39
71	胺菊酯	5~200	$Y=4.107209X-0.005422$	0.999672	7.66
72	噁霜灵	5~200	$Y=8.449744X+0.118326$	0.999816	1.94
73	吡丙醚	5~200	$Y=9.108305X-0.176348$	0.998489	1.24
74	异菌脲	5~200	$Y=1.591990X-0.028544$	0.999217	1.00
75	咪唑菌酮	5~200	$Y=15.690941X-0.003163$	0.999617	1.00
76	苯硫磷	5~200	$Y=9.832804X-0.232126$	0.999340	1.80
77	三氯杀螨砜	5~200	$Y=2.609108X+0.035573$	0.999877	2.38
78	定菌磷	5~200	$Y=8.575402X-0.056355$	0.999902	1.29
79	乙基谷硫磷	5~200	$Y=7.842058X-0.050581$	0.999895	1.81
80	氟胺氰菊酯	5~200	$Y=3.503261X+0.104847$	0.998922	1.64
		5~200	$Y=3.177450X-0.058923$	0.999070	1.75

表 4 80 种农药的平均回收率和相对标准偏差($n=6$)Table 4 Average recoveries and relative standard deviations of 80 kinds of pesticides ($n=6$)

编号	农药名称	加标水平					
		20 $\mu\text{g/kg}$		50 $\mu\text{g/kg}$		100 $\mu\text{g/kg}$	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
1	六氯苯	81.6	5.4	101.8	0.7	104.4	0.2
2	二嗪磷	86.2	0.8	85.8	0.9	93.2	2.8
3	啞霉胺	93.6	2.8	89.7	2.1	95.2	6.7
4	啞丙磷	82.6	7.9	81.0	5.0	92.7	6.4
5	乙啞硫磷	83.1	6.9	89.9	1.8	92.5	0.5

续表 4

编号	农药名称	加标水平					
		20 $\mu\text{g}/\text{kg}$		50 $\mu\text{g}/\text{kg}$		100 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
6	扑灭津	106.7	1.7	91.8	0.8	101.0	3.9
7	胺丙畏	97.3	2.8	89.9	4.3	104.1	4.5
8	特丁津	105.3	3.3	91.8	5.0	96.0	0.8
9	异稻瘟净	97.0	1.2	88.4	4.3	90.4	3.0
10	除线磷	81.2	3.1	81.1	4.6	91.2	3.4
11	氯唑磷	92.5	3.7	91.2	0.5	98.4	1.5
12	五氯苯胺	90.9	5.2	80.1	5.8	95.4	5.3
13	抗蚜威	93.5	1.8	96.3	0.3	95.6	5.6
14	炔苯酰草胺	107.6	0.2	93.4	0.5	103.3	3.1
15	甲基毒死蜱	85.3	4.0	80.5	5.6	95.3	4.5
16	乐果	97.5	2.7	100.9	2.9	104.4	0.7
17	乙草胺	104.0	5.8	92.2	2.4	98.4	3.2
18	敌草净	101.2	4.9	96.7	3.5	91.7	2.6
19	甲基立枯磷	97.9	6.2	83.9	3.2	97.8	2.0
20	甲草胺	100.8	7.5	89.3	1.1	98.8	0.2
21	甲基嘧啶磷	93.5	4.1	83.7	2.6	90.5	2.7
22	扑草净	104.3	1.1	92.1	5.2	99.4	0.4
23	毒死蜱	104.1	5.7	83.8	2.2	97.0	7.7
24	甲霜灵	99.4	2.8	96.5	0.4	96.1	6.0
25	去草净	104.7	3.8	92.7	0.2	98.2	5.5
26	禾草丹	101.8	0.9	86.2	1.7	97.1	1.2
27	毒壤磷	96.1	4.7	80.2	5.4	85.8	6.9
28	异丙甲草胺	104.1	2.8	90.8	1.0	87.8	5.3
29	乙基虫螨磷	91.4	5.0	87.1	5.1	87.3	4.0
30	马拉硫磷	107.4	1.8	90.4	2.3	104.1	3.0
31	杀螟硫磷	92.3	0.9	84.4	0.4	92.0	1.6
32	噻菌环胺	104.5	3.4	85.3	6.9	96.7	3.3
33	灭草松	108.3	6.6	99.7	0.4	97.7	6.8
34	氧异柳磷	111.1	2.3	93.8	0.4	102.8	4.1
35	三唑酮	98.0	2.2	89.5	3.3	80.6	2.4
36	二甲戊灵	87.7	4.4	83.4	2.8	82.6	0.9
37	对硫磷	80.8	4.8	85.8	6.6	89.6	6.0
38	甲基异柳磷	98.9	3.4	88.6	2.2	94.4	3.0
39	乙基溴硫磷	101.5	5.5	81.3	1.1	87.0	0.1
40	异柳磷	94.5	0.3	87.2	1.8	89.1	2.7
41	啶硫磷	99.6	6.2	86.1	3.6	92.8	3.3
42	敌稗	108.7	1.8	93.8	1.3	96.6	2.7
43	戊菌唑	104.3	0.3	88.9	0.9	88.5	0.8
44	氟醚唑	99.1	1.8	91.8	2.7	85.7	5.7
45	丁草胺	106.5	5.7	84.1	1.2	102.3	3.7

续表 4

编号	农药名称	加标水平					
		20 $\mu\text{g}/\text{kg}$		50 $\mu\text{g}/\text{kg}$		100 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
46	苯硫威	99.1	6.4	88.6	2.2	89.0	4.4
47	脱叶磷	98.8	7.0	80.5	3.8	93.7	2.9
48	氟丁酰草胺	110.6	3.7	89.0	1.7	93.7	3.0
49	溴苯烯磷	109.0	0.2	84.5	2.6	90.0	3.3
50	杀扑磷	109.1	3.2	87.8	0.7	102.3	2.6
51	萘丙酰草胺	104.8	0.9	95.4	2.9	94.4	2.8
52	醚菌酯	106.9	4.5	89.4	3.9	90.7	0.1
53	己唑醇	102.2	6.4	92.8	4.1	89.3	4.3
54	杀螨酯	104.7	7.7	85.6	3.6	98.6	3.1
55	多效唑	104.5	7.6	91.3	1.2	83.1	4.3
56	吡氟禾草灵	107.4	0.6	85.1	5.6	86.9	1.5
57	稻瘟灵	110.9	7.1	92.1	2.6	95.7	0.8
58	地胺磷	90.0	1.9	94.7	1.5	88.8	1.5
59	乙酯杀螨醇	113.0	0.6	87.5	2.1	95.3	2.4
60	除草醚	97.5	4.0	82.1	5.3	85.3	2.7
61	异唑磷	110.9	1.3	112.0	5.2	88.5	0.5
62	氟酰胺	104.6	2.3	90.7	0.7	85.9	2.8
63	乙硫磷	108.4	2.4	84.5	2.8	89.3	2.1
64	三氟硝草醚	107.7	0.6	83.2	2.0	94.2	4.4
65	肟菌酯	105.0	2.5	84.4	0.1	87.8	4.3
66	腈菌唑	101.2	2.2	90.8	1.1	80.6	2.6
67	增效醚	98.8	0.2	85.8	2.4	83.9	4.1
68	三唑磷	100.8	3.8	87.5	4.5	84.8	2.3
69	吡螨胺	95.9	1.5	83.9	0.3	80.4	4.8
70	乙螨唑	103.3	2.9	84.9	5.6	86.4	3.9
71	胺菊酯	87.5	5.4	85.7	1.5	88.1	6.2
72	噁霜灵	97.3	2.0	83.3	1.8	81.0	0.3
73	噁霜灵	105.2	5.3	104.8	1.7	81.0	4.0
74	吡丙醚	103.1	3.1	82.3	5.8	83.8	0.5
75	异菌脲	92.0	2.4	95.7	7.0	85.7	6.5
76	咪唑菌酮	105.4	0.1	91.1	1.4	87.7	4.8
77	苯硫磷	110.5	2.4	83.8	1.1	97.0	4.7
78	三氯杀螨砜	101.9	6.9	81.2	2.6	82.0	3.5
79	定菌磷	107.8	4.4	87.1	2.1	87.5	0.4
80	乙基谷硫磷	105.4	1.3	84.2	1.0	81.1	5.0
		109.4	0.4	96.5	0.5	86.5	6.3
	氟胺氰菊酯	110.2	0.1	93.8	7.7	102.6	7.9

3.4.3 实际样品测定

以建立的方法对 30 份市售大白菜进行测定, 检测结果如表 5 所示, 共有 22 个样品检出 16 种农药残留。根据 GB 2763-2019 中规定农药最大残留限量对检测结

果进行判定, 在检出的 10 个农药品种中, 2 个样品氯唑磷超标、4 个样品毒死蜱超标、1 个样品甲基异柳磷超标、1 个样品杀扑磷超标; 未有最大残留限量规定的 6 个农药品种不作判定。

表 5 市售大白菜样品测定结果
Table 5 Commercial cabbage sample measurement results

编号	农药名称	检出数量/个	样品信息	测定值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	最大残留限量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	二嗪磷	2	sample09、sample12	8.34~11.15	50
2	嘧霉胺	1	sample02	5.06	-
3	除线磷	3	sample11、sample16、sample26	9.95~50.23	-
4	氯唑磷	5	sample03、sample06、sample09、sample13、 sample22	4.52~8.09、15.36、 36.36	10
5	乐果	5	sample05、sample07、sample11、sample22、 sample29	14.32~61.89	1000*
6	毒死蜱	8	sample02、sample03、sample06、sample11、 sample18、sample20、sample22、sample30	12.67~69.31、110.67、 136.35、153.03、218.26	100
7	马拉硫磷	6	sample15、sample16、sample20、sample22、 sample23、sample28	23.25~102.36	8000
8	杀螟硫磷	5	sample05、sample10、sample16、sample18、 sample23	28.24~69.21	500*
9	二甲戊灵	2	sample03、sample17	25.33~36.59	200
10	对硫磷	1	sample22	6.01	10
11	甲基异柳磷	1	sample16	18.41	10*
12	戊菌唑	2	sample11、sample20	15.64~50.03	-
13	杀扑磷	3	sample09、sample21、sample28	23.36~35.03、87.63	50
14	杀螨酯	1	sample28	35.29	-
15	多效唑	1	sample23	27.86	-
16	乙螨唑	2	sample06、sample21	63.18~167.38	-

注:*该限量为临时限量。

4 结 论

本研究采用 QuEChERS 前处理结合气相色谱三重四极杆串联质谱法同时检测大白菜中 80 种农药残留,优化了前处理过程中的提取溶剂和净化剂的用量,优化了 80 种农药的质谱参数。在 42 min 内完成 80 种目标化合物的分离分析。80 种农药在 5~200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内线性关系良好,相关系数(r)均大于 0.998,方法的定量限为 1.00~8.53 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在 20、50 和 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 添加水平的回收率为 80.1%~113.0%,相对标准偏差为 0.1%~7.9% ($n=6$)。本研究建立的方法具有提取效率高、前处理快速、有机溶剂用量少、灵敏度高、准确度高和重复性好的优点,可以很好地应用于批量大白菜样品中多农药残留分析检测。

参考文献

- [1] 徐尧. 浅析大白菜病虫害绿色防控综合技术[J]. 中国果菜, 2018, 38(7): 87-89.
Xu Y. Comprehensive technology of green control and pest control of bok choy [J]. Chin Fruit Veget, 2018, 38(7): 87-89.
- [2] 文静, 黄海涛, 王治斌, 等. 高山高原大白菜绿色高效栽培技术[J]. 四川农业科技, 2019, (11): 14-15.
Wen J, Huang HT, Wang ZB, et al. Green and efficient cultivation techniques of Chinese cabbage in alpine plateau [J]. Sichuan Agric Sci Technol, 2019, (11): 14-15.
- [3] Raphaella PC, Fabiano ASO, Fernando DM, et al. Development and method validation for determination of 128 pesticides in bananas by modified QuEChERS and UHPLC-MS/MS analysis [J]. Food Control, 2013, 33(2): 1-2.
- [4] 陈晶, 王京辉, 李纯, 等. GC-MS/MS 法和 LC-MS/MS 法对玉竹根茎和白茅根茎中 224 种农药多残留的测定[J]. 药物分析杂志, 2018, 38(11): 1960-1973.
Chen J, Wang JH, Li C, et al. Determination of 224 pesticide residues in fragrant solomonseal rhizome and cogongrass rhizome by GC-MS/MS and LC-MS/MS [J]. Chin J Pharm Anal, 2018, 38(11): 1960-1973.
- [5] 黄利英. 高效液相色谱法检测大白菜中 7 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 西藏农业科技, 2013, 35(4): 23-26.
Huang LY. High performance liquid chromatography (HPLC) method to detect seven kinds of carbamate pesticide residues in Chinese cabbage [J].

- Tibet J Agric Sci, 2013, 35(4): 23–26.
- [6] 李志坚. SPE-HPLC 法同时测定大白菜中吡虫啉等 5 种农药残留方法研究[J]. 湖南农业科学, 2012, (13): 85–87.
Li ZJ. Simultaneous determination of five pesticide residues in Chinese cabbages by SPE-HPLC [J]. Hunan Agric Sci, 2012, (13): 85–87.
- [7] 石磊, 董晓娜, 张花利, 等. 气相色谱法分析苹果和大白菜中氧化乐果残留分布[J]. 食品科学, 2011, 32(4): 163–166.
Shi L, Dong XN, Zhang HL, *et al.* Distribution analysis of omethoate residues in apple and Chinese cabbage by gas chromatography [J]. Food Sci, 2011, 32(4): 163–166.
- [8] 尚雪波, 张菊华, 单杨, 等. GC-MS 法测定大白菜中啉霉胺等 4 种农药残留量[J]. 湖南农业科学, 2011, (1): 91–93.
Shang XB, Zhang JH, Shan Y, *et al.* Determination of four pesticide residues in Chinese-cabbage by GC-MS [J]. Hunan Agric Sci, 2011, (1): 91–93.
- [9] 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].
NY/T 761-2008 Pesticide multiresidue screen methods for determination of organophosphorus pesticides, organochlorine pesticides, pyrethroid pesticides and carbamate pesticides in vegetables and fruits [S].
- [10] GB/T 5009.19-2008 食品中有机氯农药多组分残留的测定[S].
GB/T 5009.19-2008 Determination of organochlorine pesticide multi residues in foods [S].
- [11] 焦绍明, 马雪琴, 潘存庆. 气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)测定蔬菜水果中农药残留前处理方法对比分析[J]. 农业开发与装备, 2019, (7): 94–95.
Jiao SM, Ma XQ, Pang CQ. Comparative analysis of pretreatment methods for determination of pesticide residues in vegetables and fruits by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) [J]. Agric Dev Equip, 2019, (7): 94–95.
- [12] 董榕贵, 周红, 陈朝欢, 等. QuEChERS 结合 GC-MS/MS 法测定果蔬汁中 21 种农药残留[J]. 中国酿造, 2020, 39(2): 200–205.
Dong RG, Zhou H, Chen CH, *et al.* Determination of 21 pesticides residue in fruit and vegetable juices by QuEChERS coupled with GC-MS/MS [J]. Chin Brew, 2020, 39(2): 200–205.
- [13] Concha-Meyer A, Grandon, Sepúlveda G, *et al.* Pesticide residues quantification in frozen fruit and vegetables in Chilean domestic market using QuEChERS extraction with ultra-high-performance liquid chromatography electrospray ionization orbitrap mass spectrometry [J]. Food Chem, 2019, 295: 64–71.
- [14] 吴学进, 王明月, 李春丽, 等. QuEChERS/气相色谱-三重四极杆串联质谱法同步测定砂仁中 28 种有机磷农药残留[J]. 分析测试学报, 2020, 39(2): 212–218.
Wu XJ, Wang MY, Li CL, *et al.* Simultaneous determination of 28 organophosphorus pesticide residues in amomum villosum by QuEChERS/Gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2020, 39(2): 212–218.
- [15] 刘铭扬, 贾晓菲, 邹学仁, 等. 分散固相萃取-气相色谱三重四极杆串联质谱法测定玫瑰花茶中 13 种菊酯类农药残留[J]. 绿色科技, 2019, (8): 107–110.
Liu MY, Jia XF, Zou XR, *et al.* Determination of 13 pyrethrin pesticide residues in rose tea by dispersed solid phase extraction-gas chromatography triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. J Green Sci Technol, 2019, (8): 107–110.
- [16] 张云, 李登昆, 刘祥萍, 等. 气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定蔬菜水果中 12 种有机磷农药残留[J]. 现代预防医学, 2019, 46(11): 2032–2035, 2107.
Zhang Y, Li DK, Liu XP, *et al.* Determination of 12 organophosphorus pesticide residues in vegetables and fruits by GC-MS/MS method [J]. Mod Prev Med 2019, 46(11): 2032–2035, 2107.
- [17] GB 2763-2019 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
GB 2763-2019 National food safety standards-Maximum residue limits for pesticides in foods [S].

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



陈思敏, 助理工程师, 主要研究方向为食品理化检测与分析。
E-mail: 853250093@qq.com



梁旭霞, 博士, 主任技师, 主要研究方向为食品理化检测与食品安全。
E-mail: liangxuxia@126.com