

QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定毛豆中常用 21 种农药残留

钟莉萍, 徐敦明*, 赖国银, 张志刚

(厦门出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 厦门 361026)

摘要: **目的** 建立液相色谱-串联质谱法同时检测毛豆中 21 种常用农药残留的分析方法。**方法** 样品以乙腈-甲酸(99:1, V:V)作为提取剂, 经 QuEChERS 方法前处理, 采用 Phenomenex 的 Kinetex C₁₈ 色谱柱(50 mm×2.1 mm, 2.6 μm, 100 Å)分离, 以乙腈-0.1%甲酸水溶液为流动相梯度洗脱, 以电喷雾电离(ESI)、正离子模式和负离子模式 2 种多反应监测(MRM)模式检测, 外标法定量。**结果** 21 种农药在 5~200 ng/mL 范围内, 线性相关系数均大于 0.99, 线性良好。分析目标物添加水平为 0.01~0.10 mg/kg 时, 回收率范围为 73%~113%, RSD 范围为 1.3%~10.9%, 符合残留分析的要求。21 种农药的定量下限为 0.01 mg/kg。**结论** 该方法的提取简便, 基质分散效果好, 灵敏度满足国内外限量标准的要求, 适合毛豆中常用农药残留的同时测定。

关键词: 高效液相色谱-串联质谱法; 毛豆; 农药残留

Determination of 21 kinds of pesticide residues in soybean by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZHONG Li-Ping, XU Dun-Ming*, LAI Guo-Yin, ZHANG Zhi-Gang

(Technical Center of Xiamen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xiamen 361026, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous detection of 21 kinds of pesticide residues in soybean by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** With acetonitrile/formic acid (99:1, V:V) as extraction agent, samples were performed by QuEChERS method, separated by Kinetex C₁₈ phenomenex chromatographic column (50 mm×2.1 mm, 2.6 μm, 100 Å) and gradient eluted with acetonitrile and 0.1% formic acid as the mobile phase. After electrospray ionization, samples were detected under positive and negative multiple reaction monitoring (MRM) modes, and quantified by external standard method. **Results** The 21 kinds of pesticides had good linearities in the range of 5~200 ng/mL and the linear correlation coefficients were greater than 0.99. When the target addition level was 0.01~0.10 mg/kg, the recovery rates were in the range of 73%~113% and the RSDs were 1.3%~10.9%, according with the requirements of residue analysis. The limits of determination and the limits of quantification of the 21 kinds of pesticides were 0.01 mg/kg. **Conclusion** The established method has the advantages of simple extraction and good matrix dispersion effect, and can meet the requirements for the simultaneous determination of pesticide residues in soybean.

基金项目: 福建省自然科学基金项目(2016J05045)、行业标准项目(2016B111)

Fund: Supported by Natural Fund Project of Fujian Province (2016J05045) and the Industry Standard Project (2016B111)

*通讯作者: 徐敦明, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全研究与检测。E-mail: xudm@xmciq.gov.cn

*Corresponding author: XU Dun-Ming, Researcher, Technical Center of Xiamen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No. 2165, Jiangang Road, Haicang District, Xiamen 361026, China. E-mail: xudm@xmciq.gov.cn

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

1 引言

毛豆也称为菜用大豆,属大豆作物中专门鲜食嫩荚作为蔬菜用的大豆,因其荚上有细毛所以被称为毛豆,毛豆老熟后就是我们常说的大豆。针对国内市场,我国2014年8月1日正式实施的GB 2763-2014《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》^[1]中涉及大豆的农残限量标准有82项,涉及菜用毛豆的有5种,最低限量为0.01 mg/kg。日本实施的《肯定列表制度》^[2]对毛豆中多种农药做出限量要求,无明确限量要求的按0.01 mg/kg判定合格与否。日本是我国毛豆的重要出口国,毛豆中多种农药残留分析影响着贸易发展。因此,建立毛豆中快速、准确的农药多残留检测方法十分必要。

向种植技术人员了解到毛豆出口产品常用药剂,包括针对杂草使用的氟磺胺草醚、喹禾灵、乙草胺、吡氟氧禾灵、吡氟禾草灵等;针对菌类病害使用的苯醚甲环唑、甲霜灵、恶霜灵、甲基硫菌灵、腈菌唑等;针对虫害使用的毒死蜱、敌敌畏、甲基氨基阿维菌素苯甲酸盐、氟啶脲、氟虫脲、茚虫威、吡虫啉、马拉硫磷、氯虫本甲酰胺、啉虫脲、辛硫磷等20余种。当前,常用农药的检测方法有气相色谱法(gas chromatography, GC)^[3]、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[4-6]、液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)^[7-15]等。其中GC的方法灵敏度较低,选择性差,不适用于多种农药残留痕量分析的要求;GC-MS和LC-MS由于难以完全阐明化合物的结构裂解信息,定性准确度方面尚有欠缺,容易产生假阳性结果;LC-MS/MS因同时具有灵敏度高和选择性高的特点,适用于分析基质复杂、背景干扰严重的痕量化合物。本研究依据目前出口毛豆用药情况,针对出口检验监管需求,建立了QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法检测毛豆中21种常用农药残留的分析方法,并应用于实际样品的分析检测。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

超离心研磨仪(GM200型,德国Retsch公司);电喷雾串联四级杆质谱仪(API 4000 Q trap,美国Applied Biosystems公司),配高效液相色谱仪(Agilent 1200,美国Agilent公司);高速涡旋振荡仪(IKA MS3 basic,德国IKA公司);IKA T25 Basic均质器(德国IKA公司);离心机(Anke TDL-40B,上海安亭科学仪器厂);超纯水发生器(Milli-Q,美国Millipore公司);岛津技迹QuEChERS产品

(内含MgSO₄和NaOAc;盛有150 mg MgSO₄、50 mg PSA、50 mg C₁₈粉末离心管,日本岛津公司)。

乙腈、甲醇、乙酸乙酯(色谱纯,德国Merck公司);甲酸、乙酸铵(纯度大于98%,德国Fluka公司),丙酮、二氯甲烷(分析纯,国药集团);实验室用水为超纯水。21种农药标准品(德国Dr. Ehrenstorfer公司,名称见表1)。

标准溶液的配制:分别准确称适量的农药标准品,用乙腈配制成约100 mg/L的单一标准储备液,于-20℃冰箱中保存,根据实际需要,用乙腈逐级稀释成相应浓度的混合标准工作液。

2.2 样品提取

参照美国AOAC 2007.01 QuEChERS样品前处理方法^[16],称取15 g经超离心研磨仪粉碎均匀的毛豆试样于50 mL离心管中,加入15 mL乙腈:甲酸(99:1, V:V)提取液,均质提取2 min,加入6 g MgSO₄和1.5 g NaOAc,涡旋提取2 min,以4000 r/min离心3 min,取上清液2 mL,加入盛有150 mg MgSO₄、50 mg PSA、50 mg C₁₈粉末的离心管中,涡旋后离心,上清液过0.2 μm注射器过滤头后供LC-MS/MS分析。

2.3 检测条件

2.3.1 色谱条件

色谱柱:Phenomenex Kinetex C₁₈柱(50 mm×2.1 mm, 2.6 μm, 100 Å);柱温:30℃;进样量:4 μL。流动相A:0.1%甲酸水溶液;流动相B:乙腈;流速:400 μL/min。梯度洗脱程序:0~0.1 min, 90%A~20%A;0.1~4.0 min,保持20%A;4.0~4.1 min, 20%A~90%A;4.1~9.0 min,保持90%A。

2.3.2 质谱条件

各组分的质谱参数见表1。

(1)正离子模式质谱参数

离子源:电喷雾离子源(ESI);扫描方式:正离子扫描;检测方式:多反应监测(MRM)模式;电喷雾电压:5500 V;离子源温度:550℃。

(2)负离子模式质谱参数

离子源:电喷雾离子源(ESI);扫描方式:负离子扫描;检测方式:多反应监测(MRM)模式;电喷雾电压:-4500 V;离子源温度:550℃。

3 结果与讨论

3.1 样品前处理方法的选择

3.1.1 萃取条件的选择

本研究所检测的21种农药多属于弱极性或中等极性,常用的提取溶剂有甲醇、乙腈、乙酸乙酯、丙酮、二氯甲

烷等。本研究分别采用甲醇-甲酸(99:1, V:V)、乙酸乙酯、丙酮-二氯甲烷(1:1, V:V)、乙腈-甲酸(99:1, V:V)4 种溶剂对毛豆中 21 种农药残留物提取效果进行比较。结果显示, 乙酸乙酯及丙酮-二氯甲烷(1:1, V:V)提取的杂质较乙腈和甲醇多, 其中丙酮-二氯甲烷不能直接进液相色谱质谱联用

仪, 须氮吹干后再净化, 且二氯甲烷毒性较大, 不利人体健康; 4 种溶剂中甲醇-甲酸(99:1, V:V)和乙腈-甲酸(99:1, V:V)提取效率较高, 回收率均可达到 80%以上, 因仪器流动相体系选择乙腈体系色谱柱柱压比甲醇体系的低, 且溶剂效应影响小。故选择乙腈-甲酸(99:1, V:V)为提取溶剂。

表 1 21 种农药的质谱参数
Table 1 Mass spectrometry parameters for 21 kinds of pesticides

| 中文名称 | 英文名称 | 母离子 (<i>m/z</i>) | 子离子 (<i>m/z</i>) | 去簇电压 (DP)/V | 入口电压 (EP)/V | 碰撞能量 (CE)/eV | 碰撞池出口电压 (CXP)/V |
|-----------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|----------------|----------------|-----------------|--------------------|
| | | 528.1 | 218 | 95.11 | 10.01 | 32.6 | 15.97 |
| 茚虫威 | indoxacarb | 528.1 | 249.1 | 95.11 | 7.78 | 24.51 | 5.79 |
| | | 528.1 | 293 | 95.11 | 7.34 | 22.13 | 7.09 |
| 辛硫磷 | phoxim | 299 | 114.9 | 62.37 | 3.9 | 23.02 | 5.22 |
| | | 299 | 129 | 62.37 | 4.31 | 15.79 | 5.79 |
| | | 384.2 | 254.1 | 89.85 | 3.61 | 42.81 | 14.95 |
| 吡氟禾草灵 | fluazifop-butyl | 384.2 | 282.2 | 89.85 | 2.98 | 24.73 | 10.88 |
| | | 384.2 | 328.1 | 89.85 | 3.08 | 23.15 | 8.91 |
| 吡虫啉 | imidacloprid | 256 | 175 | 67.49 | 13.93 | 27.42 | 14.16 |
| | | 256 | 209 | 67.49 | 13.44 | 24.02 | 17.05 |
| 啶虫脒 | acetamiprid | 223.1 | 98.9 | 71.93 | 8.22 | 58.64 | 5.1 |
| | | 223.1 | 126 | 71.93 | 9.19 | 27.61 | 10.73 |
| | | 289.1 | 70 | 70.1 | 3.19 | 43.14 | 10.74 |
| 腈菌唑 | myclobutanil | 289.1 | 125 | 70.1 | 4.01 | 46.18 | 11.01 |
| | | 289.1 | 151 | 70.1 | 3.74 | 36.91 | 12.91 |
| | | 270.1 | 133.1 | 50.79 | 7.05 | 49.3 | 11.82 |
| 乙草胺 | acetochlor | 270.1 | 148.1 | 50.79 | 5.93 | 30.3 | 11.7 |
| | | 270.1 | 224.1 | 50.79 | 5.93 | 16.47 | 4.66 |
| | | 373.1 | 91 | 105.51 | 9.7 | 44.93 | 5.05 |
| 喹禾灵 | quizalofop | 373.1 | 255 | 105.51 | 9.27 | 47.66 | 5.9 |
| | | 373.1 | 271.1 | 105.5 | 10.15 | 35.59 | 6.84 |
| | | 373.1 | 299 | 105.5 | 9.81 | 25.33 | 7.87 |
| 苯醚甲环唑 | difenoconazole | 406 | 251 | 118 | 9.54 | 37.16 | 5.89 |
| | | 406 | 337 | 118 | 8.95 | 25.47 | 9.89 |
| 甲氨基阿维菌素 苯甲酸盐 | emamectin benzoate | 886.5 | 158 | 130.07 | 9.94 | 51.8 | 11.48 |
| | | 886.5 | 126.1 | 130.07 | 10 | 69.75 | 10.7 |
| | | 886.5 | 302.2 | 130.07 | 9.69 | 42.88 | 7.67 |
| | | 280.1 | 192.1 | 68.1 | 10.1 | 25.66 | 15.88 |
| 甲霜灵 | metalaxy | 280.1 | 220.1 | 68.1 | 10.02 | 20.25 | 19.7 |
| | | 280.1 | 248.1 | 68.1 | 7.31 | 16.29 | 5.79 |

续表 1

| 中文名称 | 英文名称 | 母离子 (<i>m/z</i>) | 子离子 (<i>m/z</i>) | 去簇电压 (DP)/V | 入口电压 (EP)/V | 碰撞能量 (CE)/eV | 碰撞池出口电压 (CXP)/V |
|--------|---------------------|-----------------------|-----------------------|----------------|----------------|-----------------|--------------------|
| 恶霜灵 | oxadixy | 279 | 219.2 | 61.72 | 6.08 | 18.6 | 18.3 |
| | | 279 | 132.1 | 61.72 | 4.15 | 46.89 | 9.5 |
| | | 279 | 102.1 | 61.72 | 6.69 | 16.42 | 5.87 |
| 敌敌畏 | dichlorvos | 221 | 78.9 | 70.33 | 7.31 | 39.19 | 12.97 |
| | | 221 | 109 | 70.33 | 9.45 | 25.76 | 8.46 |
| | | 221 | 127 | 70.33 | 7.94 | 23.85 | 10.76 |
| 马拉硫磷 | malathion | 330.9 | 285 | 69.3 | 4.32 | 11.39 | 7.49 |
| | | 330.9 | 127 | 69.3 | 4.16 | 18.47 | 10.92 |
| | | 330.9 | 99 | 69.3 | 4.11 | 34.58 | 7.36 |
| 毒死蜱 | chlorpyrifos | 349.9 | 197.9 | 64.35 | 10.68 | 28.37 | 15 |
| | | 349.9 | 96.9 | 64.35 | 7.11 | 55.28 | 5.11 |
| | | 349.9 | 114.9 | 64.35 | 8.77 | 38.95 | 9.38 |
| 烯酰吗啉 | dimethomorph | 349.9 | 321.9 | 64.35 | 8.12 | 17.32 | 13.35 |
| | | 388 | 165.1 | 86.47 | 10 | 44.5 | 14.03 |
| | | 388 | 301 | 86.47 | 8.81 | 30.5 | 7.82 |
| 吡氟氯禾灵 | haloxyfop | 388 | 139 | 86.47 | 11.96 | 47.34 | 11.29 |
| | | 360 | 287.9 | -56.37 | -10.57 | -20.96 | -6.24 |
| | | 360 | 251.9 | -56.37 | -10.57 | -34.14 | -6.24 |
| 氟磺胺草醚 | fomesafen | 360 | 179.8 | -56.37 | -10.57 | -38.64 | -6.24 |
| | | 360 | 195.9 | -56.37 | -10.57 | -53.87 | -6.24 |
| | | 436.8 | 71.9 | -92.42 | -4.89 | -45.81 | -11.78 |
| 氯虫本甲酰胺 | chlorantraniliprole | 436.8 | 221.9 | -92.42 | -10.81 | -47.29 | -14 |
| | | 436.8 | 285.9 | -92.42 | -10.19 | -34.17 | -13 |
| | | 482 | 203.8 | -45.16 | -9.9 | -16.15 | -15.01 |
| 氟虫脲 | flufenoxuron | 482 | 201.8 | -45.16 | -9.9 | -16.48 | -15.01 |
| | | 482 | 80.8 | -45.16 | -9.9 | -66.27 | -15.01 |
| | | 482 | 146.8 | -45.16 | -9.9 | -41.57 | -15.01 |
| 氟啶脲 | chlorfluazuron | 487 | 155.8 | -82.25 | -8.44 | -21.23 | -11.17 |
| | | 487 | 303.9 | -82.25 | -10.3 | -28.86 | -6.05 |
| | | 537.8 | 155.8 | -83 | -10.59 | -25.19 | -11.92 |
| 氟啶脲 | chlorfluazuron | 537.8 | 354.8 | -83 | -10.61 | -31.07 | -9.01 |
| | | 537.8 | 445.9 | -83 | -10.91 | -22.69 | -5.51 |
| | | 537.8 | 517.9 | -83 | -9.98 | -21.07 | -6.33 |

3.1.2 净化条件的选择

多残留分析中通过固相萃取技术达到多个化合物回收率均很高较难, 而液相色谱质谱中因为基体抑制而造成

的信号抑制一直是比较难解决的问题, 通常方法是采用基体匹配的方式来校正回收率。近年来, QuEChERS 样品前处理方法因较普通 SPE 方法更快捷, 操作方法简便、经济。

毛豆作为油料作物和蔬菜因其带荚, 检测基体物质更加复杂, 带有色素、脂类、糖类物质等, 本研究进行多残留分析, 故采用 QuEChERS 样品基质分散前处理方法, 通过回收率观察, 样品在提取过程中就达到了净化的目的, 回收率较理想。

3.2 检测条件的选择

根据待测物的化学结构, 确定 21 种化合物中 16 种为

正离子模式检测, 5 种为负离子模式检测。依据电喷雾电离的机制, 采用利于化合物去质子化的乙腈为有机相, 并在流动相中加入甲酸和乙酸铵考察目标化合物的相应值, 发现加入乙酸铵目标化合物的响应值降低, 而加入甲酸可提高目标化合物的响应值, 并改善峰形, 故本研究采用 0.1% 甲酸水溶液-乙腈为流动相。21 种农药的典型谱图见图 1、图 2。

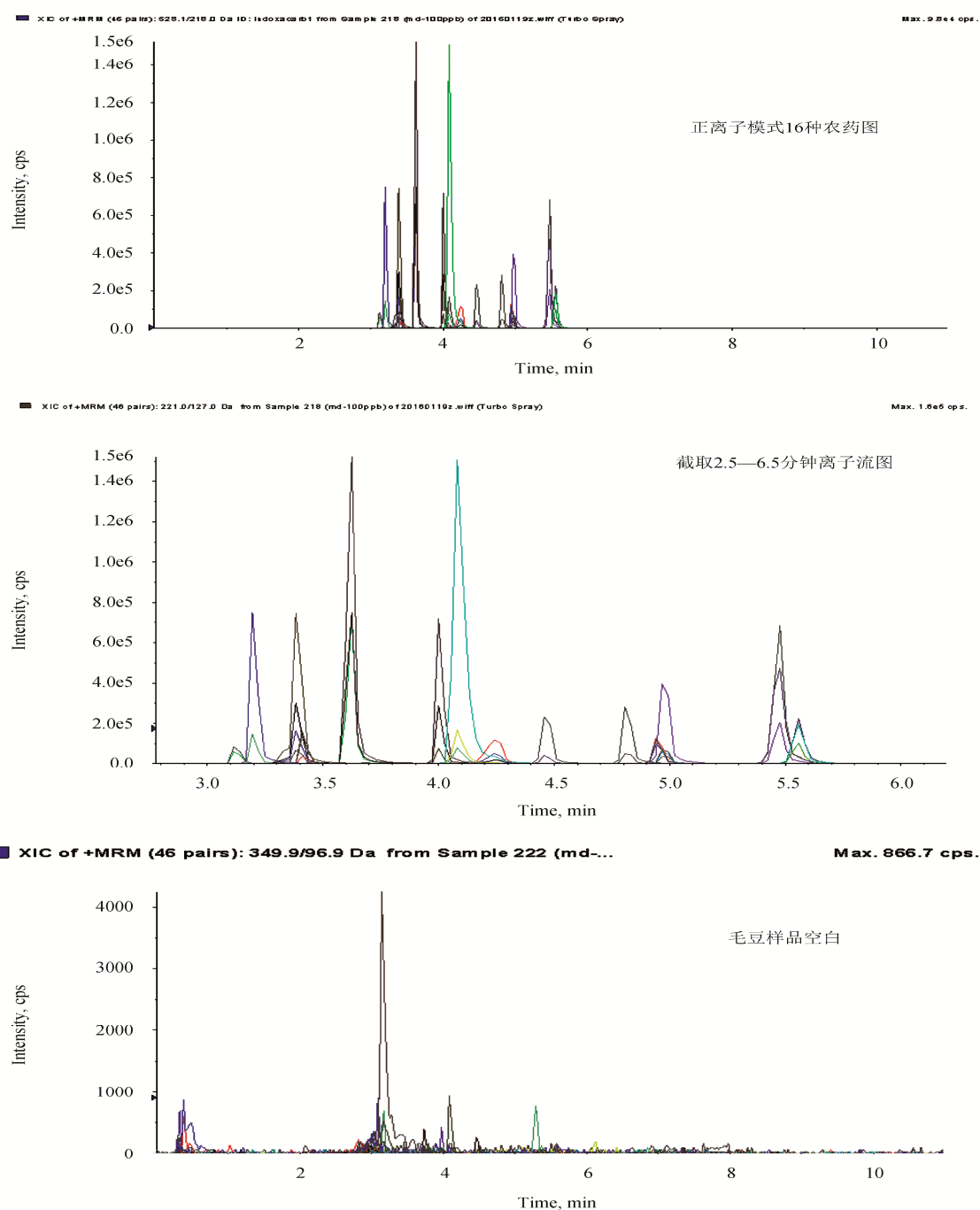
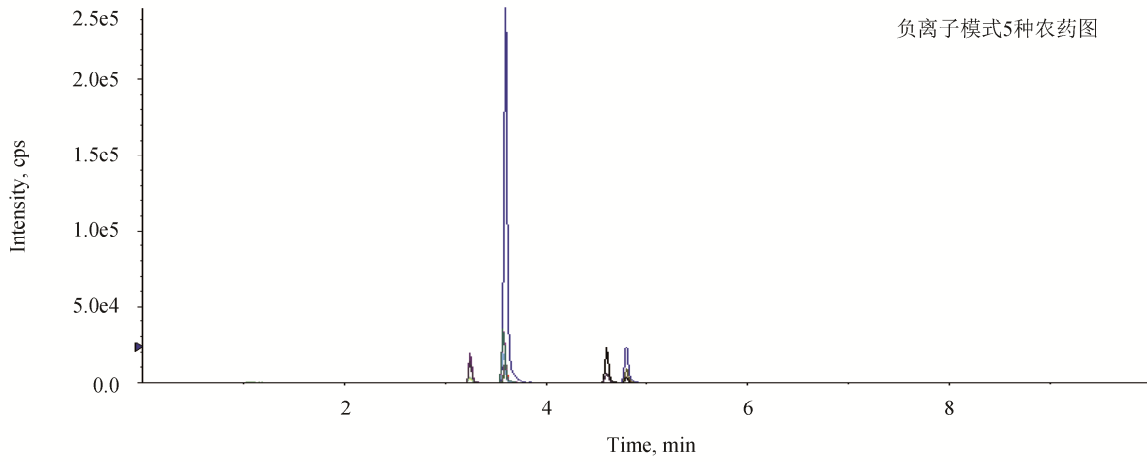


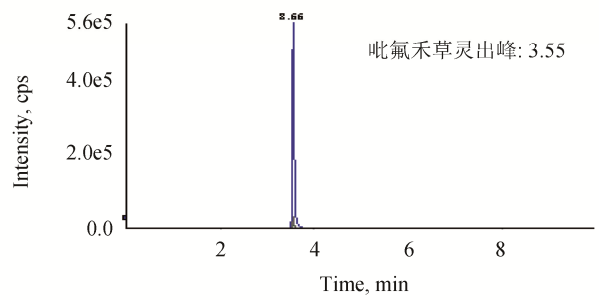
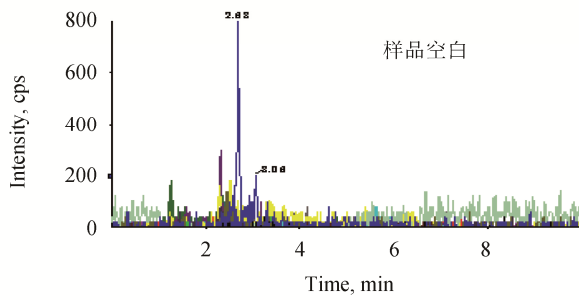
图 1 正离子模式下 16 种农药标准品的多反应监测(MRM)色谱图

Fig. 1 Multiple reaction monitoring chromatograms of 16 kinds of pesticides in positive ion mode

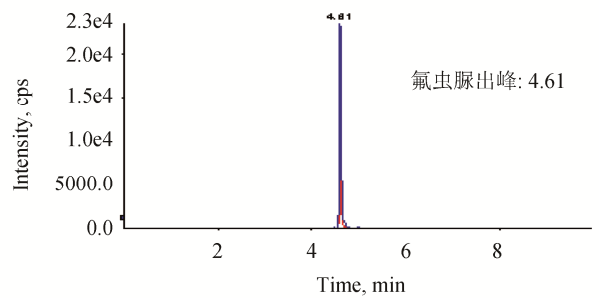
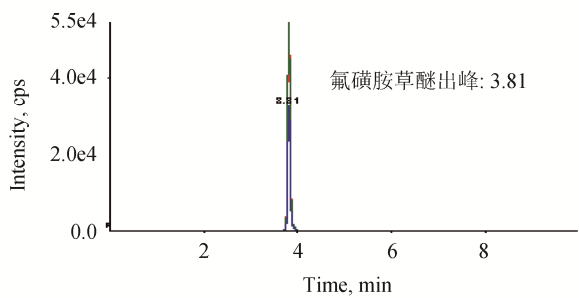
■ XIC of -MRM (17 pairs): 482.0/201.8 Da from Sample 242 (md... Max. 1.4e4 cps.



■ XIC of -MRM (17 pairs): 360.0/287.9 Da ID: Haloxypyr from Sa... Max. 800.0 cps. ■ XIC of -MRM (17 pairs): 360.0/287.9 Da ID: Haloxypyr from Sa... Max. 5.6e5 cps.



■ XIC of -MRM (17 pairs): 476.8/71.9 Da ID: Fenoxaprop from Sa... Max. 3.3e4 cps. ■ XIC of -MRM (17 pairs): 487.0/155.8 Da ID: Fluroxypyr from Sa... Max. 2.3e4 cps.



■ XIC of -MRM (17 pairs): 537.8/155.8 Da ID: Chlorfensulfuron f... Max. 2960.0 cps. ■ XIC of -MRM (17 pairs): 482.0/203.8 Da ID: Chlorantraniliprole ... Max. 2.0e4 cps.

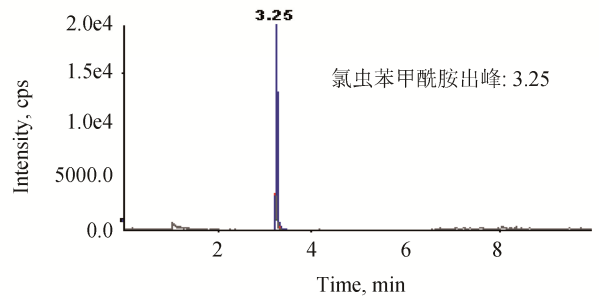
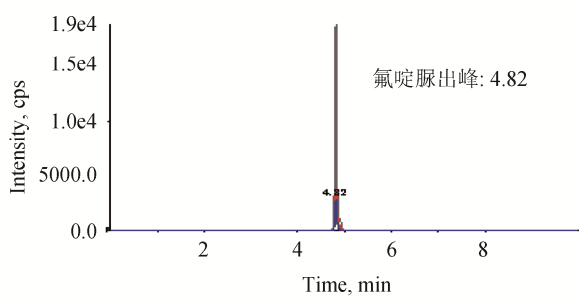


图 2 负离子模式下 5 种农药标准品的多反应监测(MRM)色谱图
Fig. 2 Multiple reaction monitoring chromatograms of 5 kinds of pesticides in negative ion mode

3.3 标准工作曲线与定量限

在确定的最佳仪器分析条件下, 配制 21 种农药浓度依次为 5.0、10、20、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的系列混合标准溶液。以目标组分的峰面积(Y)对相应的质量浓度(X , $\mu\text{g/L}$)绘制标准曲线。结果发现, 其相关系数(r^2)均大于 0.99, 21 种农药质量浓度在 5.0~200 $\mu\text{g/L}$ 范围内具有良好的线性关系。用毛豆样品进行加标回收实验, 以信噪比(S/N) ≥ 10 确定 21 种农药的定量下限均可达到 0.01 mg/kg 。

3.4 回收率与精密度

在阴性毛豆样品中添加不同浓度的 21 种农药的混合标准溶液, 使样品中农药含量的浓度为 10、50、100 $\mu\text{g/kg}$, 进行加标回收实验, 每个水平浓度下做 6 个平行样, 结果表明目标分析物的回收率均在 73%~113%范围内, 变异系数在 1.3%~10.9%之间。回收率与精密度均符合农药残留分

析要求。21 种农药的线性方程、相关系数、添加回收率和相对标准偏差见表 2。

3.5 实际应用

利用建立的分析方法, 对 100 多个日常毛豆样品中的 21 种农药残留进行检测。检出率较高的农药包括腈菌唑、氯虫本甲酰胺、吡虫啉、啶虫脒、氟啶脲, 检出浓度在 0.013~0.30 mg/kg , 采收前均符合相关法规规定的限量。

4 结 论

该方法以电喷雾电离(ESI)、正离子模式和负离子模式 2 种多反应监测(MRM)模式检测, 基质分散效果好, 可以满足国内外限量标准的要求, 适合毛豆中常用农药残留的同时测定, 灵敏度高, 准确性好, 简单快捷, 为毛豆多残留同时检测提供了一种切实可行的方法。

表 2 21 种农药的线性方程、相关系数、添加回收率和相对标准偏差($n=6$)

Table 2 Linear equations, correlation coefficients, recoveries and relative standard deviations of 21 kinds of pesticides ($n=6$)

| 编号 | 农药名称 | 线性方程 | r^2 | 回收率/% | RSD/% |
|----|-------------|---|--------|--------|----------|
| 1 | 苯醚甲环唑 | $Y=2.3 \times 10^3 X - 7.74 \times 10^2$ | 0.9994 | 84~108 | 2.6~5.7 |
| 2 | 吡虫啉 | $Y=6.06 \times 10^2 X - 11.63$ | 0.9999 | 87~99 | 2.6~4.1 |
| 3 | 吡氟禾草灵 | $Y=2.1 \times 10^3 X + 6.28 \times 10^2$ | 0.9993 | 87~99 | 4.6~6.7 |
| 4 | 敌敌畏 | $Y=3.60 \times 10^3 X + 23.71$ | 1.0000 | 84~100 | 5.6~6.0 |
| 5 | 啶虫脒 | $Y=1.50 \times 10^3 X + 6.31 \times 10^2$ | 0.9999 | 87~102 | 3.3~6.0 |
| 6 | 毒死蜱 | $Y=2.31 \times 10^3 X + 2.61 \times 10^2$ | 1.0000 | 86~93 | 2.5~4.6 |
| 7 | 恶霜灵 | $Y=7.49 \times 10^3 X + 2.27 \times 10^2$ | 0.9994 | 76~83 | 5.6~8.5 |
| 8 | 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐 | $Y=1.59 \times 10^4 X - 3.88 \times 10^3$ | 0.9979 | 88~92 | 5.0~6.2 |
| 9 | 甲霜灵 | $Y=7.31 \times 10^3 X - 1.79 \times 10^2$ | 0.9940 | 87~102 | 1.6~5.7 |
| 10 | 腈菌唑 | $Y=7.21 \times 10^3 X - 43.39$ | 0.9999 | 87~113 | 6.5~8.5 |
| 11 | 唑禾灵 | $Y=6.99 \times 10^3 X + 2.17 \times 10^2$ | 0.9992 | 88~102 | 1.3~6.8 |
| 12 | 马拉硫磷 | $Y=5.90 \times 10^3 X + 81.36$ | 0.9999 | 86~106 | 3.1~7.3 |
| 13 | 烯酰吗啉 | $Y=7.98 \times 10^2 X + 2.13 \times 10^2$ | 0.9999 | 85~107 | 1.7~8.1 |
| 14 | 辛硫磷 | $Y=4.80 \times 10^2 X + 40.607$ | 1.0000 | 73~85 | 6.4~8.0 |
| 15 | 乙草胺 | $Y=1.79 \times 10^3 X + 7.34 \times 10^2$ | 0.9983 | 84~113 | 6.0~10.7 |
| 16 | 茚虫威 | $Y=9.81 \times 10^2 X + 1.22 \times 10^2$ | 0.9999 | 83~112 | 3.5~10.2 |
| 17 | 吡氟氯禾灵 | $Y=5.60 \times 10^3 X + 8.56 \times 10^2$ | 1.0000 | 83~109 | 4.6~9.0 |
| 18 | 氟虫脲 | $Y=2.30 \times 10^3 X + 6.18 \times 10^2$ | 0.9995 | 84~113 | 5.0~10.2 |
| 19 | 氟啶脲 | $Y=1.94 X - 9.7394$ | 1.0000 | 80~96 | 3.9~10.9 |
| 20 | 氟磺胺草醚 | $Y=3.29 \times 10^2 X + 20.277$ | 1.0000 | 82~103 | 3.2~7.7 |
| 21 | 氯虫本甲酰胺 | $Y=2.10 \times 10^3 X + 2.84 \times 10^2$ | 0.9999 | 79~109 | 3.9~9.8 |

参考文献

- [1] GB 2763-2014 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
GB 2763-2014 National food safety standard-Maximum residue limits of pesticides in food [S].
- [2] 日本厚生劳动省. 食品残留农业化学品肯定列表制度[M]. 食品卫生法, 2006.
The health and welfare ministry. Food residues of agricultural chemicals positive list system [M]. Food hygiene law, 2006
- [3] 周慧敏, 张建宁, 姜俊, 等. 气相色谱法测定大豆中常见的有机磷农药[J]. 现代农业科技, 2009, 26(2): 202-205.
Zhou HM, Zhang JN, Jiang J, *et al.* Determination of common organic phosphorus pesticides in soybean by gas chromatography [J]. Mod Agric Sci Technol, 2009, 26(2): 202-205
- [4] 李春风, 沈伟健, 蒋原, 等. 分散固相萃取气相色谱-负化学离子源质谱法测定大豆和玉米中20种农药残留量[J]. 色谱, 2009, 27(2): 176-180
Li CF, Shen WJ, Jiang Y, *et al.* Determination of 20 kinds of pesticide residues in soybeans and corn using gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry coupled with offline disperse solid-phase extraction [J]. Chin J Chromatogr, 2009, 27(2): 176-180
- [5] 周长民, 徐宜宏, 张侃, 等. 气相色谱-三重四级杆串联质谱法测定大葱中134种农药的多残留[J]. 福建分析测试, 2014, 23(4): 5-15.
Zhou CM, Xu YH, Zhang K, *et al.* Multi residue Simultaneous determination study of 134 pesticides in onion by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Fujian Anal Test, 2014, 23(4): 5-15
- [6] 潘虎, 代艳娜, 张一帆, 等. 气相色谱-串联质谱法测定蔬菜中氟乐灵等8种农药的残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(7): 2926-2930.
Pan H, Dai YN, Zhang YF, *et al.* Determination of residues of Pesticides in vegetables by gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(7): 2926-2930
- [7] 王连珠, 黄小燕, 王登飞, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定甜玉米及毛豆中32种磺酰胺类除草剂残留[J]. 色谱, 2015, 05: 501-507
Wang LZ, Huang XY, Wang DF, *et al.* Determination of 32 Sulfonylurea herbicide residues in sweet corns and green soybeans by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2015, 05: 501-507
- [8] 黄何何, 徐敦明, 周昱, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定水果中多种天然植物生长调节剂的残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(4): 1133-1141.
Huang HH, Xu DM, Zhou Y, *et al.* Determination of several natural plant growth regulators in fruits by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(4): 1133-1141.
- [9] 谢怡冉, 李一尘, 张公亮, 等. 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[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(3): 869-876.
Xie YR, Li YC, Zhang GL, *et al.* Simultaneous determination of 26 pesticides in soybeans by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(3): 869-876.
- [10] 张云, 黄传辉, 陈泽宇. 超高效液相色谱-串联质谱法测定植物油中邻氨基苯甲二酰胺类农药[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(7): 2860-2866.
Zhang Y, Huang CH, Chen ZY. Determination of anthranilic diamide pesticides in vegetable oil by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(7): 2860-2866.
- [11] 余苹中, 宋稳成, 李雪生, 等. 液相色谱-电喷雾串联四极杆质谱测定水果中的丁酰肼[J]. 农药, 2010, 49(3): 191-193
Yu PZ, Song WC, Li XS, *et al.* Determination of daminozide residue in fruits by liquid chromatography-ESI tandem mass spectrometry [J]. Agrochemicals, 2010, 49(3): 191-193
- [12] 郭春景, 李娜, 王建忠. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定8种蔬菜中114种农药残留[J]. 质谱学报, 2014, 35(3): 279-288.
Guo CJ, Li N, Wang JZ. Rapid detection of 114 pesticide residues in eight vegetables by UPLC-MS/MS [J]. J Chin Mass Spectr Soc, 2014, 35(3): 279-288.
- [13] 李晓东, 赵颖, 刘瑜, 等. 超高效液相色谱串联质谱法同时分析饲料中29种兽药[J]. 现代仪器, 2012, 18(5): 78-82.
Li XD, Zhao Y, Liu Y, *et al.* Simultaneous analysis of 29 veterinary drugs residues in feed by ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Mod Instrum, 2012, 18(5): 78-82.
- [14] GB/T 20770-2008 粮谷中486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].
GB/T 20770-2008 Determination of 486 pesticides and related chemicals residues in grains LC-MS-MS method [S].
- [15] GB/T 20769-2008 水果蔬菜中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].
GB/T 20769-2008 Determination of 450 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables-LC-MS-MS method [S].
- [16] AOAC Official Method 2007. 01 pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry first action 2007 [Z].

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



钟莉萍, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: jszx-ta-zhonglp@xmciq.gov.cn



徐敦明, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: Xudm@xmciq.gov.cn