

QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定香菇中 29种农药残留

吴延灿^{1,2}, 商鲁宁^{1,2}, 戚传勇^{1*}, 师焕芝¹, 汪洪普¹, 范其龙¹, 操海群²

(1. 合肥市农产品质量检测检验中心, 合肥 230091; 2. 安徽农业大学植物保护学院, 合肥 230036)

摘要: **目的** 建立一种检测鲜香菇中毒死蜱等 29 种农药的 QuEChERS-气相色谱-三重四极杆串联质谱仪 (gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS) 的方法。 **方法** 鲜香菇样品经前处理后, C₁₈ 和 N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)粉末分散固相萃取净化, 经过 DB-5MS 毛细管柱分离后, 通过多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)方式测定, 使用内标法定量。 **结果** 29 种农药在一定的浓度范围内线性关系良好, 相关系数 R^2 均大于 0.99。3 个水平的添加回收实验结果显示, 29 种农药的平均回收率在 90.7%~122.3%之间, 相对标准偏差均小于 14.9%。 **结论** 本研究建立了一种 QuEChERS-GC-MS/MS 方法同时测定鲜香菇中 29 种农药, 结果快速、准确, 适用于香菇样品的农药残留检测工作。

关键词: 香菇; 农药残留; QuEChERS; 气相色谱-串联质谱法

Determination of 29 kinds of pesticides in *Lentinus edodes* by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry

WU Yan-Can^{1,2}, SHANG Lu-Ning¹, QI Chuang-Yong^{1*}, SHI Huan-Zhi¹, WANG Hong-Pu¹,
FAN Qi-Long¹, CAO Hai-Qun²

(1. Testing and Inspection Center for Agricultural Products Quality of Anhui Province, Hefei 230091, China;
2. College of Plant Protection, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

ABSTRACT: Objective To establish an analytical method for simultaneous determination of multi-residual pesticides in *Lentinus edodes* by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) coupled with QuEChERS. **Methods** After pretreatment, the *Lentinus edodes* samples were purified by a mixture of sorbents (primary secondary amine and C₁₈). After DB-5MS capillary column separation, the module of multiple reaction monitoring was applied for determination. Internal standard method was used for quantitative analysis. **Results** The 29 kinds of pesticides had good linear relationships in their linear ranges with correlation coefficients $R^2 > 0.99$. The recoveries of 29 kinds of pesticides were 90.7%~122.3% spiked at 3 levels and the relative standard deviations were below 14.9%. **Conclusion** The QuEChERS-GC-MS/MS method is sensitive and accurate, which can be used as routine analysis method in multi-residual pesticides monitoring of *Lentinus edodes*.

KEY WORDS: *Lentinus edodes*; pesticide residues; QuEChERS; gas chromatography-tandem mass spectrometry

*通讯作者: 戚传勇, 研究员, 主要研究方向为农产品质量与安全。E-mail: qichuany@126.com

*Corresponding author: QI Chuang-Yong, Researcher, Testing and Inspection Center for Agricultural Products Quality of Anhui Province, Hefei 230091, China. E-mail: qichuany@126.com

1 引言

香菇兼具食用和药用价值^[1],是目前市场上主要的食用菌品种,深受广大消费者的喜爱。在香菇的生长栽培过程中,使用了被农药污染的基质载体,或者使用化学农药防治香菇上的病虫害,可能会产生农药残留问题^[2-4]。

常用的农药残留分析前处理技术主要有加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE)、固相萃取(solid phase extraction, SPE)、凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)等,但是这些方法都存在着耗时费力等缺陷,并不适合大批量样品的快速检测。QuEChERS方法作为近些年来被广泛推广应用的农残前处理技术,因其快速、简单、高效、环保等优势,获得广大学者的一致认可。然而,香菇基质复杂,含有大量的多糖、嘌呤、核酸、脂肪等^[5],采用传统的气相色谱或液相色谱分析手段^[6,7],容易产生假阳性干扰,因而需要使用选择性更高、抗干扰能力更强的串联质谱检测来避免假阳性干扰等问题^[8-13]。农业部发布 NY/T 1380-2007^[14]就是采用 QuEChERS 前处理方法结合气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)来同时测定蔬菜、水果中 51 种农药多残留,但是选择离子监测模式(selective ion monitoring, SIM)同样容易产生假阳性干扰,与此同时,新的农药残留限量标准^[15]也给农药残留分析工作提出了更加严格的要求。

目前,针对香菇这一重要的食用菌品种,采用 QuEChERS 方法结合气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)检测的相关研究还鲜有报道。本研究以简单、高效的 QuEChERS 方法作为前处理手段,采用多反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM),建立鲜香菇中 29 种农药快速、准确的分析方法,为香菇质量安全风险评估提供有力的保障。

2 材料与方法

2.1 材料、试剂与仪器

鲜香菇样品(农贸市场); 29 种农药标准品及内标物磷酸三苯酯(triphenyl phosphate, TPP), 浓度均为 1000 mg/L(农业部环境保护科研监测所(天津)); C₁₈、N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)粉末、无水硫酸镁、乙酸钠(分析纯, 上海安谱公司); 乙腈、甲醇、甲酸(色谱纯, 美国 Tedia 公司); 实验用水密理博超纯水系统制备。

TSQ Quantum XLS 气相色谱-三重四极杆串联质谱仪(美国 Thermo 公司); DB-5M 毛细管柱(美国 Agilent 公司); Hettich ROTINA380 离心机(德国 Hettich zentrifugen 公司); TTL-DC II 水浴氮吹仪(北京同泰联科技发展有限公司);

QL-901 涡旋振荡器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司)。

2.2 试验方法

2.2.1 样品的前处理

称取 10 g 均质鲜香菇样品于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 1%乙酸的乙腈溶液和 3 颗玻璃弹珠, 2800 r/min 涡旋提取 2 min, 加入 5 g 混合萃取填料(无水乙酸钠:无水硫酸镁=1:4, *m:m*), 手摇震荡至充分混匀; 然后 4000 r/min 离心 3 min; 准确吸取 4 mL 上清液至预先加入 1 g 纯化填料(PSA:C₁₈:MgSO₄=1:1:3, *m:m:m*)的离心管中, 涡旋 30 s, 4000 r/min 离心 3 min 后, 吸取 2 mL 至玻璃试管中, 55 °C 水浴氮吹至近干, 用 1 mL 含 100 μg/L TPP(内标物)的丙酮:正己烷(1:1, *V:V*)溶解残渣后, 过 0.22 μm PTFE 滤膜后, 待分析。

空白鲜香菇样品按照以上步骤处理, 处理后获得的试样用于基质匹配标准溶液。

2.2.2 色谱条件

色谱柱: DB-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 色谱柱温度程序: 初始温度 60 °C, 保持 1 min, 30 °C/min 升至 180 °C, 然后再 5 °C/min 升至 250 °C, 再 10 °C/min 升至 290 °C 保持 7 min; 载气为氦气, 纯度≥99.999%; 载气流速: 1.2 mL/min; 进样口温度: 260 °C; 进样量: 1 μL; 进样方式为不分流进样。

2.2.3 质谱条件

传输线温度: 290 °C; 离子源: EI 源; 离子源温度: 260 °C; 碰撞气: 氩气, 纯度≥99.999%; 溶剂延迟: 5 min; 数据采集模式: MRM 模式; 每种化合物选择 2 对离子对。离子对、锥孔电压、碰撞能等如表 1 所示。

3 结果与分析

3.1 质谱条件的优化

配制 1 mg/L 各农药混合标准溶液, 首先采用 Full Scan 模式对标液进行全扫, 通过对比数据库中的特征离子信息, 以确认各目标化合物的保留时间, 并选择响应高、特异性好的母离子; 然后分段扫描对各目标化合物进行质谱条件优化, 从而得到母离子、子离子、碰撞能等质谱条件。

3.2 提取净化方法的选择

以 AOAC 2007.01 标准方法^[16]为基础, 根据鲜香菇基质的特性对方法进行调整。提取方面, AOAC 2007.01 选择 15 g 样品加入 15 mL 酸化乙腈进行提取, 而鲜香菇样品含水率相对较低, 为了保证提取效果, 本研究选择 10 g 样品加入 20 mL 酸化乙腈进行提取; 此外, 在提取过程中加入 3 颗玻璃弹珠, 能够加剧涡旋提取强度, 获得更高的回收率。净化方面, 香菇样品中含有大量的多糖、嘌呤、核酸等杂质, 为了获得理想的净化效果, 除了添加 AOAC 2007.01 要求的 PSA 外, 还增加了 C₁₈ 以去除一些脂肪酸等非极性干扰物。考虑到鲜香菇样品中的色素含量较低, 净

化时并没有加入用于去除色素的石墨化碳黑, 避免了一些平面化结构农药被吸附的风险。

3.3 线性范围与检出限

在优化的条件下进行方法学考察: 配制了 29 种农药的基质匹配标准溶液, 进样量为 1 μ L, 以目标组分的峰面积(*Y*)与内标物 TPP(100 μ g/L)的比值对相应的质量浓度(*X*, μ g/L)绘制标准曲线, 以 3 倍信噪比(*S/N*)确定仪器检出限(limit of detection, LOD), 以 10 倍信噪比(*S/N*)确定仪器定量限(limit of quantification, LOQ)(表 2)。结果表明, 相关系数 *R*² 均大于 0.99, 各种农药质量浓度在线性范围内具有较好的线性关系(表 2)。

3.4 回收率、精密度

取阴性样品准确加入 29 种农药残留组分, 制备 3

种不同浓度的加标样品各 5 份(其中, 甲基异柳磷、*p,p'*-DDE、*o,p'*-DDT、*p,p'*-DDD、*p,p'*-DDT 添加浓度为 25、50、100 μ g/kg, 虫螨腈、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氟氰戊菊酯、氟胺氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯添加浓度为 50、100、200 μ g/kg, 其余为添加浓度为 100、200、400 μ g/kg)。按上述方法进行提取、净化, 并采用基质匹配外标法定量, 计算平均回收率和精密度。结果显示, 29 种农药残留组分的回收率均在 90.7%~122.3%之间, 相对标准偏差范围为 0.62%~14.9%, 满足农药多残留分析的要求(表 3)。图 1 为香菇基质添加标样 100 μ g/kg(A)、香菇空白样品(B)以及香菇添加回收样品 100 μ g/kg(C)的总离子流图(total ion chromatogram, TIC)。从图中我们可以看出, 香菇空白样品几乎没有杂峰干扰, 香菇基质标样中的各化合物峰型较好。

表 1 29 种农药残留组分的质谱条件
Table 1 MS parameters for the determination of 29 kinds of pesticides

化合物名称	保留时间(min)	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	碰撞能(V)
α -六六六(α -BHC)	7.96	181	145*	15
		219	183	15
β -六六六(β -BHC)	8.39	181	145*	15
		219	183	15
γ -六六六(γ -BHC)	8.59	181	145*	15
		219	183	15
δ -六六六(δ -BHC)	9.13	181	145*	15
		219	183	15
五氯硝基苯(quintozene)	8.5	237	141	22
		237	143*	20
乙烯菌核利(vinclozolin)	9.87	285	212*	15
		287	214	15
甲基对硫磷(parathion-methyl)	9.94	263	109	15
		263	127*	10
杀螟硫磷(fenitrothion)	10.55	277	109	18
		277	260*	10
毒死蜱(chlorpyrifos)	10.97	314	258*	15
		314	286	12
对硫磷(parathion)	11.17	291	137*	10
		291	263	10
水胺硫磷(isocarbophos)	11.28	136	69*	25
		136	108	12
甲基异柳磷(isofenphos-methyl)	11.72	199	65	25
		1989	121*	11
二甲戊乐灵(pendimethalin)	11.86	252	162	12
		252	191*	12
腐霉利(procymidone)	12.42	255	212	18
		283	96*	15

续表 1

化合物名称	保留时间(min)	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	碰撞能(V)
<i>p,p'</i> -滴滴伊(<i>p,p'</i> - DDE)	13.87	246	176*	25
		318	248	20
<i>o,p'</i> -滴滴涕 (<i>o,p'</i> - DDT)	15.17	235	165*	15
		235	165	20
<i>p,p'</i> -滴滴滴(<i>p,p'</i> - DDD)	15.25	235	165*	20
		235	165	20
<i>p,p'</i> -滴滴涕(<i>p,p'</i> - DDT)	16.39	235	165*	20
		237	165	20
虫螨腈(chlorfenapyr)	14.37	137	75	25
		137	102*	15
联苯菊酯(bifenthrin)	18.11	181	141	22
		181	166*	15
甲氧菊酯(fenpropathrin)	18.41	181	152	23
		265	210*	15
氯氟氰菊酯(cyhalothrin)	19.88	181	152	23
		208	181*	10
氯菊酯(permethrin)	21.08,21.28	183	128	25
		183	153*	12
氟氯氰菊酯(cyfluthrin)	21.89,22.03,22.1,22.16	163	91	12
		163	127*	10
氯氰菊酯(cypermethrin)	22.32,22.46,22.52,22.6	163	91*	14
		163	127	8
氟氰戊菊酯(flucythrinate)	22.56,22.82	199	107*	22
		199	157	10
氟胺氰菊酯(flualinate)	23.69,23.80	250	200*	20
		252	200	20
氰戊菊酯 (fenvalerate)	23.49,23.78	167	125*	10
		225	119	15
溴氰菊酯(deltamethrin)	24.31,24.62	181	152*	20
		253	93	18
磷酸三苯酯(内标物)	17.11	326	233*	10
TPP(internal standard)		326	325	

表 2 29 种农药的线性范围、线性回归方程、相关系数、检出限和定量限
Table 2 Linear ranges, linear regression equations, correlation coefficients, LODs and LOQs of 29 kinds of pesticides

化合物名称	线性范围(ng/mL)	标准曲线	相关系数 <i>R</i> ²	检出限(μg/kg)	定量限(μg/kg)
α -六六六(α -BHC)	2~200	$Y=1.053e^{-2}X-8.038e^{-3}$	0.999	0.039	0.130
β -六六六(β -BHC)	2~200	$Y=7.326e^{-3}X-6.051e^{-3}$	0.9993	0.057	0.189
γ -六六六(γ -BHC)	2~200	$Y=8.442e^{-3}X-9.052e^{-3}$	0.9988	0.049	0.163
δ -六六六(δ -BHC)	2~200	$Y=7.475e^{-3}X-5.429e^{-3}$	0.9997	0.089	0.296
五氯硝基苯(quintozene)	2~200	$Y=3.348e^{-3}X-2.199e^{-3}$	0.9988	0.015	0.049
乙烯菌核利(vinclozolin)	2~200	$Y=3.202e^{-3}X-8.999e^{-5}$	0.9996	0.010	0.034
甲基对硫磷(parathion-methyl)	2~200	$Y=4.666e^{-3}X-2.228e^{-3}$	0.9994	0.005	0.017

续表 2

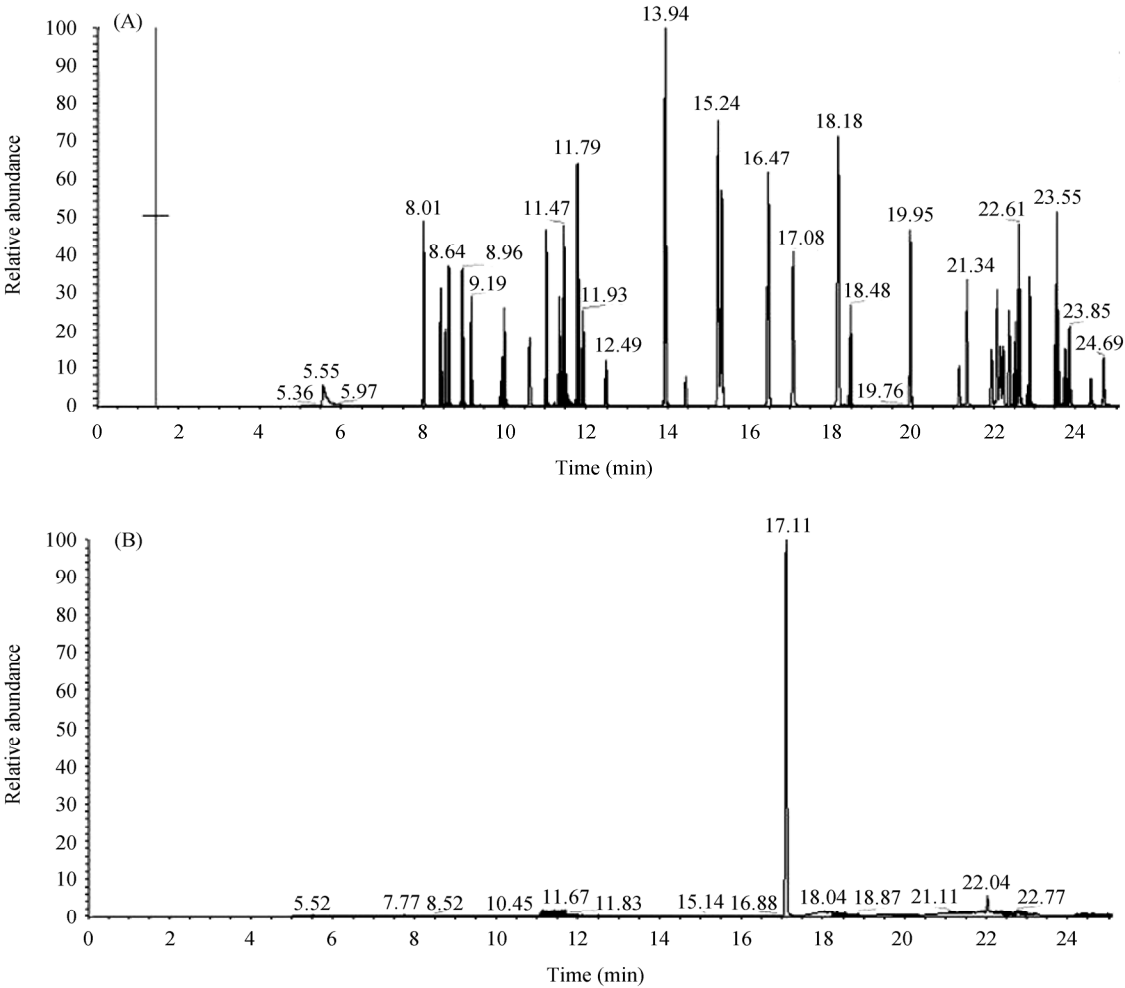
化合物名称	线性范围(ng/mL)	标准曲线	相关系数 R^2	检出限($\mu\text{g/kg}$)	定量限($\mu\text{g/kg}$)
杀螟硫磷(fenitrothion)	2~200	$Y=3.605\text{e}^{-3}X-6.952\text{e}^{-3}$	0.9979	0.007	0.022
毒死蜱(chlorpyrifos)	2~200	$Y=9.945\text{e}^{-3}X-2.297\text{e}^{-2}$	0.9994	0.009	0.029
对硫磷(parathion)	2~200	$Y=2.658\text{e}^{-4}X-1.576\text{e}^{-3}$	0.9933	0.179	0.598
水胺硫磷(isocarbophos)	2~200	$Y=4.193\text{e}^{-3}X-1.405\text{e}^{-2}$	0.9976	0.121	0.404
甲基异柳磷(isofenphos-methyl)	1~100	$Y=2.859\text{e}^{-2}X-1.022\text{e}^{-2}$	0.9992	0.013	0.045
二甲戊乐灵(pendimethalin)	2~200	$Y=3.204\text{e}^{-3}X-7.254\text{e}^{-3}$	0.9961	0.027	0.090
腐霉利(procymidone)	2~200	$Y=3.705\text{e}^{-3}X-2.37\text{e}^{-3}$	0.9993	0.002	0.006
p,p' -滴滴伊(p,p' -DDE)	1~100	$Y=6.479\text{e}^{-2}X-2.151\text{e}^{-2}$	0.9993	0.004	0.014
o,p' -滴滴涕(o,p' -DDT)	1~100	$Y=3.952\text{e}^{-2}X-5.071\text{e}^{-3}$	0.9995	0.016	0.054
p,p' -滴滴涕(p,p' -DDD)	1~100	$Y=3.979\text{e}^{-2}X-1.85\text{e}^{-2}$	0.9986	0.013	0.045
p,p' -滴滴涕(p,p' -DDT)	1~100	$Y=4.886\text{e}^{-2}X-5.166\text{e}^{-2}$	0.9959	0.013	0.045
虫螨腈(chlorfenapyr)	4~400	$Y=7.16\text{e}^{-4}X-2.774\text{e}^{-3}$	0.9985	0.058	0.192
联苯菊酯(bifenthrin)	1~100	$Y=4.402\text{e}^{-2}X-5.848\text{e}^{-3}$	0.9993	0.029	0.097
甲氰菊酯(fenpropathrin)	2~200	$Y=1.974\text{e}^{-3}X-4.183\text{e}^{-3}$	0.9967	0.073	0.243
氯氟氰菊酯(cyhalothrin)	2~200	$Y=4.613\text{e}^{-3}X-2.033\text{e}^{-3}$	0.9990	0.074	0.248
氯菊酯(permethrin)	2~200	$Y=7.322\text{e}^{-3}X-3.718\text{e}^{-3}$	0.9992	0.456	1.520
氟氯氰菊酯(cyfluthrin)	4~400	$Y=3.956\text{e}^{-3}X-1.669\text{e}^{-2}$	0.9965	0.482	0.164
氯氰菊酯(cypermethrin)	4~400	$Y=6.435\text{e}^{-3}X-4.617\text{e}^{-2}$	0.9980	0.812	2.710
氟氰戊菊酯(flucythrinate)	2~200	$Y=1.371\text{e}^{-2}X-2.894\text{e}^{-2}$	0.9963	0.082	0.274
氟胺氰菊酯(flualinate)	4~400	$Y=4.534\text{e}^{-3}X-1.327\text{e}^{-2}$	0.9972	0.734	2.446
氰戊菊酯(fenvalerate)	4~400	$Y=1.204\text{e}^{-2}X-4.252\text{e}^{-2}$	0.9977	0.092	0.310
溴氰菊酯(deltamethrin)	4~400	$Y=3.939\text{e}^{-3}X-1.035\text{e}^{-2}$	0.9941	0.468	1.560

表 3 3 个添加水平下 29 种农药的回收率、精密度($n=5$)
Table 3 Recoveries and RSDs of 29 kinds of pesticides spiked at three levels ($n=5$)

化合物名称	回收率(%)			RSD(%)		
	低浓度($\mu\text{g/kg}$)	中浓度($\mu\text{g/kg}$)	高浓度($\mu\text{g/kg}$)	低浓度(%)	中浓度(%)	高浓度 (%)
α -六六六(α -BHC)	122.3	101.8	116.3	4.81	4.11	2.70
β -六六六(β -BHC)	108.4	105.4	111.2	3.34	4.25	1.53
γ -六六六(γ -BHC)	109.8	102.5	111.3	4.62	3.98	2.40
δ -六六六(δ -BHC)	101.2	102.0	107.9	3.27	3.61	2.59
五氯硝基苯(quintozene)	111.9	95.3	108.5	5.17	3.92	3.01
乙烯菌核利(vinclozolin)	110.6	101.7	109.3	4.07	3.22	2.11
甲基对硫磷(parathion-methyl)	117.7	104.1	104.5	3.91	4.54	3.29
杀螟硫磷(fenitrothion)	104.8	107.3	109.1	3.09	3.45	1.27
毒死蜱(chlorpyrifos)	105.6	99.5	104.6	4.21	4.54	2.36
对硫磷(parathion)	104.6	106.0	118.7	3.95	5.05	6.36
水胺硫磷(isocarbophos)	108.9	108.0	105.1	0.83	5.49	7.63
甲基异柳磷(isofenphos-methyl)	105.4	105.0	106.8	1.73	4.38	1.63
二甲戊乐灵(pendimethalin)	99.7	98.4	107.3	2.87	2.57	2.60
腐霉利(procymidone)	106.9	108.6	106.4	2.63	4.87	1.99
p,p' -滴滴伊(p,p' -DDE)	95.8	93.3	101.0	1.83	3.68	1.76

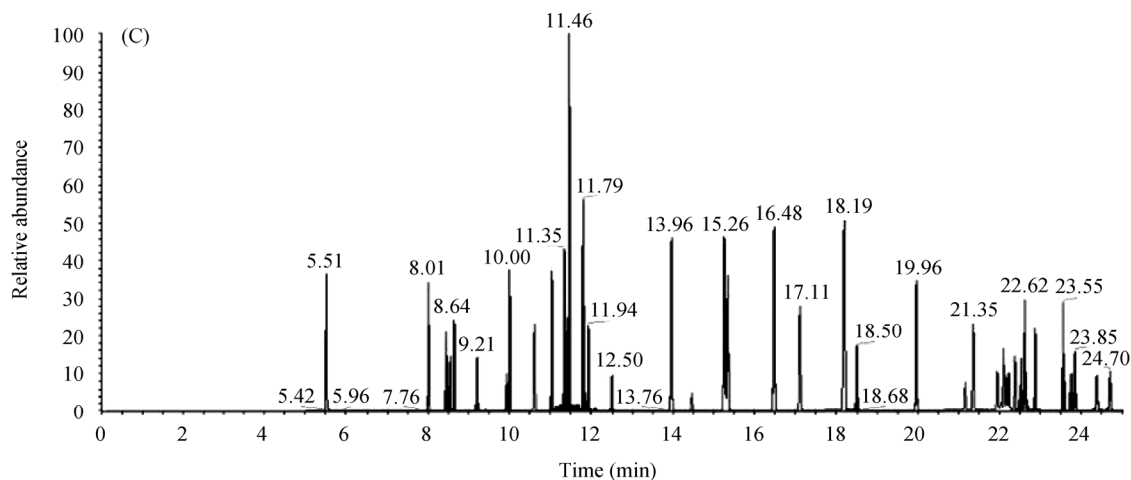
续表 3

化合物名称	回收率(%)			RSD(%)		
	低浓度(μg/kg)	中浓度(μg/kg)	高浓度(μg/kg)	低浓度(%)	中浓度(%)	高浓度 (%)
<i>o,p'</i> -滴滴涕(<i>o,p'</i> -DDT)	97.3	98.8	102.6	1.39	3.34	2.09
<i>p,p'</i> -滴滴涕(<i>p,p'</i> -DDD)	91.6	91.3	102.9	1.49	3.75	14.90
<i>p,p'</i> -滴滴涕(<i>p,p'</i> -DDT)	94.6	96.1	99.0	1.49	3.06	1.71
虫螨腈(chlorfenapyr)	106.4	107.3	111.0	6.86	3.64	3.69
联苯菊酯(bifenthrin)	95.4	95.6	96.2	1.16	3.99	1.46
甲氰菊酯(fenpropathrin)	98.0	99.0	105.2	1.77	4.49	4.28
氯氟菊酯(cyhalothrin)	97.8	95.5	90.7	0.62	5.71	3.02
氯菊酯(permethrin)	95.3	98.8	100.6	2.32	4.01	1.87
氟氯菊酯(cyfluthrin)	103.0	104.3	105.4	3.30	4.62	3.32
氯氰菊酯(cypermethrin)	102.9	102.9	103.8	5.06	3.96	1.79
氟氰戊菊酯(flucythrinate)	104.5	107.5	106.5	1.57	4.61	2.30
氟胺氰菊酯(flualinate)	107.1	107.1	100.9	2.97	3.41	3.07
氰戊菊酯(fenvalerate)	103.7	103.8	104.7	3.83	3.84	3.43
溴氰菊酯(deltamethrin)	105.8	103.4	100.8	4.09	6.18	2.54



注: (A)标样 100 μg/kg; (B)香菇空白样品空白; (C)香菇添加回收 100 μg/kg

图 1 总离子流图
Fig. 1 Total ion chromatograms



注: (A)标样 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$; (B)香菇空白样品空白; (C)香菇添加回收 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$

续图 1 总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatograms

4 结 论

农药残留分析过程中, 样品的前处理过程是最容易出现问题的, 并且最直接影响检测结果的准确度^[13]。本研究采用 QuEChERS 前处理技术与气相色谱-串联质谱法相结合, 建立了一种简便、快速测定香菇中 29 种农药的分析方法, 该方法在保证检测结果的准确性和再现性的同时, 操作简单、效率高, 适合实际检测工作中大批量香菇样品的检测。

参考文献

- [1] 陶名熏. 香菇的药效和食品开发[J]. 食品科学, 1986, 7(1): 11–13.
Tao MX. The efficacy of *Lentinus edodes* and food development [J]. Food Sci, 1986, 7(1): 11–13.
- [2] 唐俊. 食用菌中农药多残留分析方法研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2009.
Tang J. Development of a multiresidue screening method for determination of pesticides in edible fungi [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2009.
- [3] 樊中臣. 食用菌中拟除虫菊酯类农药多残留分析方法及消解规律研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2011.
Fan ZC. Studies on multiresidue analytical method and dissipation of pyrethroid pesticides in edible fungi [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2011.
- [4] 管道平, 胡清秀. 食用菌药残留限量与产品质量安全[J]. 中国食用菌, 2008, 27(2): 3–6.
Guang DP, Hu QX. Maximum pesticide residues limits for edible fungi product quality and safety [J]. Edible Fungi China, 2008, 27(2): 3–6.
- [5] 张书香, 谢建春, 靳林溪, 等. 同时蒸馏萃取/气-质联用分析黑龙江香菇香味成分[J]. 精细化工, 2010(5): 456–462.
Zhang SX, Xie JC, Jin LX, et al. Analysis of volatile flavors in Heilongjiang *Lentinus edodes* by simultaneous distillation and solvent extraction combining with GC-MS [J]. Fine Chem, 2010(5): 456–462.
- [6] 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 fruits and vegetables [S].
- [7] 王会峰, 冯书惠, 贾斌. 香菇中 40 种农药残留量的气相色谱法测定[J]. 食品科学, 2010, 31(20): 335–341.
Wang HF, Feng SH, Jia B. GC method for the determination of forty pesticide residues in shiitake mushroom [J]. Food Sci, 2010, 31(20): 335–341.
- [8] 梁达清, 苏肯明, 张菊梅, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定香菇中 23 种有机磷农药[J]. 食品科学, 35(4): 159–162.
Liang DQ, Su KM, Zhang JM, et al. Determination of 23 kinds of organophosphorus pesticide residues in *Lentinus edodes* by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Sci, 2014, 35(4): 159–162.
- [9] 于彦彬, 谭丕功, 刘宗兴, 等. 基质校正固相萃取液相色谱-串联质谱法测定食用菌中 22 种农药残[J]. 分析化学, 2013, 41(8): 1259–1263.
Yu YB, Tan PG, Liu ZX, et al. Determination of 22 kinds of pesticides residues in domestic fungus by solid phase extraction and LC/MS/MS with Matrix Correction [J]. Chin J Anal Chem, 2013, 41(8): 1259–1263.
- [10] 白冰, 董茂锋, 邢增涛, 等. 气相色谱-质谱法检测双孢蘑菇和香菇中的 67 种农药残留[J]. 食用菌学报, 2011, 18(1): 63–69.
Bai B, Dong MF, Xing ZT, et al. Determination of 67 different pesticides residues in agaricus bisporus and *lentinus edodes* fruit bodies by GC-MS [J]. Acta Edulis Fungi, 2011, 18(1): 63–69.
- [11] 胡秋辉, 张昌娟, 郑惠华, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱联用法筛查食用菌中的农药残留[J]. 食品科学, 2015, 36(14): 171–175.
Hu JQ, Zhang CJ, Zheng HH, et al. Screening of multi-pesticide residues in edible fungi by SPE and GC-MS [J]. Food Sci, 2015, 36(14): 171–175.
- [12] GB 19648-2006 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留的测定

[S].
GB 19648-2006 Method for determination of 500 kinds of pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables [S].

[13] GB 20769-2008 水果和蔬菜中 405 种农药及相关化学品残留量的测定 [S].
GB 20769-2008 Determination of 450 kinds of pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables method [S].

[14] NY 1380-2007 蔬菜、水果中 51 种农药多残留测定 [S].
NY 1380-2007 Determination of 51 pesticides residues in fruits and vegetables [S].

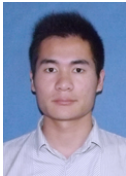
[15] GB 2763-2016 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S].
GB 2763-2016 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].

[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 [S].

(责任编辑: 姜 珊)

作者简介



吴延灿, 助理农艺师, 主要研究方向为农产品质量与安全。
E-mail: wuyancan1989@163.com



戚传勇, 研究员, 主要研究方向为农产品质量与安全。
E-mail: qichuany@126.com