

QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中 20 种农药残留

樊 艳*, 马 缓

(南京财经大学食品科学与工程学院, 江苏省现代粮食流通与安全协同创新中心, 南京 210023)

摘 要: **目的** 建立 QuEChERS 法与气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)联用快速检测蜂蜜中 20 种农残的分析方法。**方法** 样品用乙腈快速提取、无水硫酸镁与乙酸钠盐析, 经无水硫酸镁、N-丙基乙二胺(N-propyl ethylenediamine, PSA)和 C_{18} 净化后, 用 GC-MS/MS 分析。质谱采用多反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM), 保留时间和特征离子定性, 外标法定量。**结果** 结果表明 20 种农药在 10~400 ng/mL 范围内线性良好, 相关系数 ≥ 0.99 , 检出限为 0.003~0.082 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 相对标准差($n=6$)为 3.9%~10.6%, 当样品的加标水平为 40、100 和 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 除伏杀硫磷、高效氯氟氰菊酯和溴氰菊酯的回收率偏高, 其他 17 种农药各浓度回收率为 83.16%~119.88%。**结论** 该方法操作简单, 适用于蜂蜜中多种农药残留的快速检测。

关键词: QuEChERS; 气相色谱-串联质谱法; 蜂蜜; 农药残留

Determination of 20 kinds of pesticide residues in honey by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry

FAN Yan*, MA Huan

(College of Food Science and Engineering, Collaborative Innovation Center for Modern Grain Circulation and Safety, Nanjing University of Finance and Economics, Nanjing 210023, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneous determination of 20 kinds of pesticide residues in honey by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** Honey samples were extracted into acetonitrile and salted out by anhydrous MgSO_4 and sodium acetate, then cleaned up using the mixture of anhydrous MgSO_4 , N-propyl ethylenediamine (PSA) and C_{18} powder as sorbents, and detected by GC-MS/MS using multiple reaction monitoring mode. And samples was qualified by chromatographic retention time and characteristic parent ion, and then quantified with external standard. **Results** The 20 pesticides had good linear relationships in the range of 10-400 ng/mL, and the correlation coefficients were not less than 0.99, the limits of detection($R_{S/N}=3$) were in the range of 0.003-0.082 $\mu\text{g}/\text{kg}$, with the relative standard deviations of 3.9%-10.6% ($n=6$), the recoveries of the 17 pesticides at 3 spiked levels of 40, 100 and 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ were 83.16%-119.88% except phosalone, lambda-cyhalothrin and deltamethrin. **Conclusion** This method is simple, which is suitable for rapid detection of pesticide residues in honey.

KEY WORDS: QuEChERS; gas chromatography-tandem mass spectrometry; honey; pesticide residues

*通讯作者: 樊艳, 实验师, 主要研究方向为农产品加工与检测。E-mail: fanyan_1215@126.com

*Corresponding author: FAN Yan, Engineer, Nanjing University of Finance and Economics, No.3, Wenyuan Road, Qixia District, Nanjing 210023, China. E-mail: fanyan_1215@126.com

1 引言

我国是农药生产和使用大国, 农药残留给生态环境和人类健康造成了严重威胁。同时, 我国也是养蜂大国, 蜂蜜年产量超 50 万吨, 占世界蜂蜜总产量的 1/4 以上^[1]。蜂蜜中的农药残留主要来源是被喷洒了农药的产花蜜的农作物。蜂蜜是我国的传统出口商品, 欧盟、美国和日本等国家和地区都对蜂蜜中的有机磷和菊酯类农药残留制定了最大残留限量。根据进口国的卫生检测要求, 我国制定的农残监控计划要求检测蜂蜜中的多种农药残留, 包含有机磷、有机氯等农药。因此, 加大对蜂蜜产品中多农残的检测有现实意义。

农残测定主要涉及样品前处理和仪器检测 2 个方面。蜂蜜因其黏稠度大、含水量小的特点, 样品前处理是一个难点。常用的前处理方法有微波辅助萃取、衍生化技术、液-液萃取法^[2], 这些常规方法存在选择性差、净化效果不好, 操作繁琐等缺点。QuEChERS 法(quick, easy, cheap, effective, rugged, safe)是近年来最新发展起来的一种用于农残检测的快速样品前处理技术^[3,4], 其实质是基质分散固相萃取, 样品用有机溶剂快速提取后, 经脱水剂、吸附剂净化处理, 定容上机^[5], 该法具有回收率高、准确度高、范围广、速度快、操作简便等优势^[6,7], 蜂蜜中的糖类和有机色素等极性干扰物会对农药的提取产生很大的干扰, PSA 可以有效吸附这些干扰物质^[8]。陈舒舒等^[9]用 PSA 有效吸附蜂蜜中的糖类及有机色素等杂质。高晓昇等^[10]用 PSA、C₁₈、无水硫酸镁三合一混合净化, 效果优于单一净化剂。国外对 QuEChERS 的改良多见于缓冲溶液上, Antonio 等^[11]用乙腈提取, PSA、无水硫酸镁除杂; Lee 等^[12]添加 C₁₈、石墨化碳黑来改善提取效果, 基质效应小, 线性好。

常用的仪器检测法有光谱法、气相色谱法、液相色谱法和联用技术^[13], 目前, 质谱是最常用的农残定性方法之一^[14-16], 何丽君等^[17]建立了超高效液相色谱-串联四极杆质谱分析 21 种三嗪类杀虫剂的方法; 张烁等^[18]建立了超高效液相色谱串联高分辨质谱法检测蜂蜜中 14 种具有不同极性的农药残留的方法; 王东等^[19]建立了气相色谱质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC/MS)联用快速检测蜂蜜中有机氯农残的方法; 王晶^[20]建立了蜂蜜中双甲脒及 2,4-二甲苯胺同时检测的固相微萃取-气相色谱-串联质谱法。

然而, 目前国内用气相色谱串联质谱法(gas chromatography tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)研究蜂蜜中多农残快速检测的报道不多, 本实验选择了 GB 23200.7-2016 中列出的蜂蜜中 497 种农药中的 20 种, 通过优化 QuEChERS 前处理条件, 同时对基质效应进行了研究, 建立了用 QuEChERS 法结合 GC-MS/MS 快速测定蜂蜜中多农残的检测方法, 以为蜂蜜中农药残留的检测提供参考。

2 材料与方法

2.1 材料与仪器设备

蜂蜜, 购自本地超市。

乙腈(色谱级, 上海展云化工有限公司); QuEChERS 提取盐包 a(4 g 硫酸镁、1 g 乙酸钠)、提取盐包 b(4 g 硫酸镁、1 g NaCl、1 g 柠檬酸钠、0.5 g 三水合二柠檬酸二钠)、提取盐包 c(4 g 硫酸镁、1 g NaCl)、净化剂 a(400 mg/mL 硫酸镁、100 mg/mL PSA、100 mg/mL C₁₈)、净化剂 b(400 mg/mL 硫酸镁、15 mg 石墨化碳黑、100 mg/mL PSA、100 mg/mL C₁₈)(美国安捷伦公司); 100 mg/mL 16 种有机磷农药(敌敌畏、氧乐果、乐果、甲基毒死蜱、甲基对硫磷、甲基嘧啶磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、毒死蜱、水胺硫磷、甲基异硫磷、啶硫磷、杀扑磷、丙溴磷、三唑磷、伏杀硫磷)混标标准溶液、100 mg/mL 4 种拟除菊酯农药(联苯菊酯、甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、溴氰菊酯)混标标准溶液(分析纯, 上海市安谱技术有限公司); 实验用水为超纯水。

7890B-7000C GC/MS/MS 三重串联四极杆气质联用仪(美国安捷伦公司); AR204 型电子分析天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司); KQ-500E 型超声波清洗机(昆山市超声仪器有限公司); XW-80A 旋涡混合器(上海青浦沪西仪器厂); Allegra 64R 台式高速冷冻离心机(美国贝克曼公司); Milli-Q 纯水仪(德国默克密理博公司)。

2.2 样品的提取和净化

精确称取 3 g 样品于 50 mL 离心管中, 加入 5 mL(4℃)的蒸馏水摇匀, 经涡旋振荡 2 min 后, 放入 4℃冰箱, 静置 10 min 后取出, 加入 10 mL 乙腈, 涡旋振荡提取 2 min, 加入盐包 a, 立即振荡 2 min, 4℃、6000 r/min 离心 5 min, 移取上清液 2 mL。将上述提取的 2 mL 上清液加入到装有 0.5 g 净化剂 a 的 10 mL 的离心管中, 立即涡旋振荡 2 min, 4℃、6000 r/min 离心 3 min, 取上清液过 0.22 μm 的膜过滤, 待上机测定。

进样顺序: 空针—溶剂空白/基质空白(4 针)—纯溶剂标液/基质标液—样品空白—加标样品。

2.3 标准溶液的配制

2.3.1 纯溶剂配标准溶液

取 1 mg/mL 的 20 种农药标准混合溶液, 以乙腈为溶剂, 分别配制浓度为 10.00、20.00、40.0、100.0、200.0、300.0、400.0 ng/mL 的农药标准工作溶液。

2.3.2 样品基质配标准溶液

按 2.2 处理后的提取净化液上机测定结果为阴性(不含上述 20 种农药), 用这样的溶液即样品基质来配制标准溶液, 方法同 2.3.1。

2.4 仪器分析条件

2.4.1 GC 色谱条件

进样量: 1 μL; 进样口温度: 260℃; 进样方式: 不分流;

带玻璃毛的不分流衬管: 5190-2293UI Liner; 毛细管柱色谱柱: HP-5MS UI (30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 载气为高纯氮气, 流速: 1 mL/min; 程序升温: 60 °C(保持 1 min), 60 °C/min 升至 120 °C(保持 5 min), 30 °C/min 升至 200 °C, 4 °C/min 升至 206 °C, 1 °C/min 升至 210 °C, 5 °C/min 升至 225 °C, 10 °C/min 升至 250 °C, 5 °C/min 升至 300 °C(保持 3 min)。

2.4.2 MS-MS 质谱条件

电离方式: 电子轰击(electron impact, EI), 70 e V; 离子源温度: 230 °C; 四极杆 MS1 和 MS2 温度均为: 150 °C; 碰撞池淬灭(He): 2.25 mL/min, 碰撞气 (N₂): 1.5 m L/min; 色谱质谱接口温度: 300 °C; 溶剂延迟时间 5min; 采集模式: 多反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM), 由于 GC-MS/MS 受驻留时间和扫描速度所限, 只能在特定时间内检测有限的特定离子, 基于本实验所研究的 20 种

农药, 为保证检测结果的准确, 依据保留时间的不同编辑了 12 组采集方法进行数据采集, 条件见表 1。

2.5 回归方程、方法检出限、相对标准差和回收率

用 2.3.2 配制的混标溶液, 上 GC-MS-MS 测定, 用仪器自带软件(Masshunter)建立标准曲线回归方程, 得到相关系数; 在阴性样品中添加低浓度的加标(10 ng/mL)水平的 20 种农药混标, 按优化好的方法测定, 用 $R_{S/N}=3$ 来计算检出限; 对 10 ng/mL 这个点连续进样 6 针, 计算出相对标准差; 取 1 批阴性样品进行加标, 精确称取 3 g 样品, 共 4 份, 分别加入 1 μg/mL 的农药混标溶液配制成 40、100、200 μg/kg 3 个水平的加标样, 按 2.2 处理, 每个水平测 2 次, 计算平均回收率。

2.6 数据处理和分析

采用 Masshunter workstation software 和 Microsoft Excel 2007 软件对数据进行处理, 用 Origin 9.0 软件进行数据分析。

表 1 20 种农药的保留时间及质谱分析参数
Table 1 Retention time and mass spectrometry parameter of 20 kinds of pesticides

序号	农药名称	时间段	保留时间/min	定量离子(m/z)	碰撞能/eV	定性离子(m/z)	碰撞能/eV
1	敌敌畏	1	6.889	109>79	5	185>93	10
2	氧乐果	2	10.71	156>100	10	156>79	20
3	乐果	2	11.808	87>46	15	93>63	10
4	甲基毒死蜱	3	13.396	125>47	15	286>93	20
5	甲基对硫磷	3	13.55	263>109	15	263>127	15
6	甲基嘧啶磷	4	14.088	290>125	20	305.1>290.1	15
7	杀螟硫磷	4	14.191	125.1>47	15	125.1>79	5
8	马拉硫磷	4	14.415	173>99	15	127>99	5
9	毒死蜱	4	14.657	199>171	15	197>169	15
10	水胺硫磷	5	15.025	136>108	15	289>136	10
11	甲基异硫磷	5	15.558	199>121	15	241>199	10
12	啶硫磷	6	16.316	157>129	13	298>156	10
13	杀扑磷	6	16.801	145>85	15	145>58	10
14	丙溴磷	7	17.999	339.1>269.1	20	337>188	30
15	三唑磷	8	20.013	257>162	10	313>172	10
16	联苯菊酯	9	22.109	181.1>165	15	181.1>166.1	15
17	甲氰菊酯	9	22.382	265>210	10	208>181	5
18	伏杀硫磷	10	23.059	367>182	10	261>180	18
19	高效氯氟氧菊酯	11	23.704	197>161	8	197>141	10
20	溴氰菊酯	12	29.388	253>174	8	251>172	8

3 结果与分析

3.1 基质效应评价

本实验比较了用纯溶剂(乙腈)和样品基质来配制标准曲线的结果差异, 结果见图 1, 蜂蜜基质配制的 20 种农药混标在 30 min 内完全分离, 响应良好, 用纯溶剂配制的标准溶液在相同条件下得到的谱图不仅响应值低, 且有些峰还拖尾, 分离效果不好。

用基质效应评价^[21]: 基质效应=基质加标的峰面积/纯溶剂加标的峰面积, 当基质效应为 0.9~1.1 时, 基质效应不明显; 当基质效应大于 1.1 时, 为基质增强; 当基质效应小于 0.9 时, 为基质减弱。20 种农药在蜂蜜基质中的基质效应都大于 1.1(见图 2), 呈现基质增强效应, 因此本实验采用基质匹配法补偿基质效应, 使标准溶液和样品具有相同的离子化条件, 同等程度地补偿标液和样品中农药的响

应^[22], 进行定量校准以补偿基质效应。

3.2 样品前处理方法的选择

本实验用加标(40 ng/mL)回收率来比较阴性蜂蜜样品用提取盐包 a、b、c 以及加净化剂 a、b 和不加净化剂处理后的区别, 结果见图 3 和图 4。

由图 3 可知, 经盐包 b 提取后伏杀硫磷的回收率是 133.21%, 超过了 120%; 盐包 a 和 c 提取后 20 种农药的加标回收率都落在 70%~120%区间, 完全符合农残检测的要求^[23], 盐包 c 提取后有 3 种农药的回收率都低于 80%, 分别是氧乐果(70.34%)、乐果(78.57%)和甲基毒死蜱(78.67%), 盐包 a 提取后只有氧乐果的回收率(78.54%)低于 80%。可见, 使用不同的提取盐包消除基质效应的影响效果间有差异, 为保证 20 种农药均能达到相对较好的回收率, 本实验选择盐包 a 作为蜂蜜样品前处理的提取盐包。

由图 4 可知, 不加净化剂处理的伏杀硫磷(158.73%)

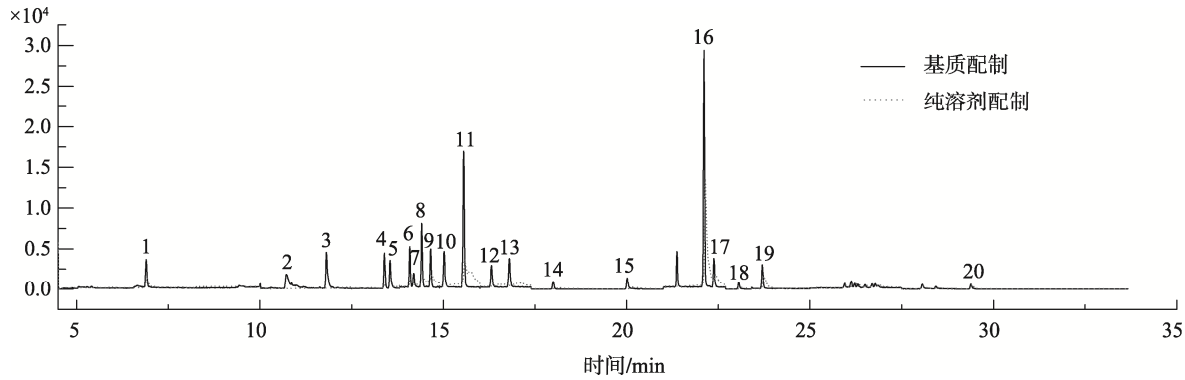


图 1 基质和纯溶剂配制的 20 种农药混标(10 ng/mL)在 MRM 模式下的总离子流图

Fig.1 Total ion current chromatogram of the 20 pesticides standard(10 ng/mL) in the matrix and pure solvents under MRM mode

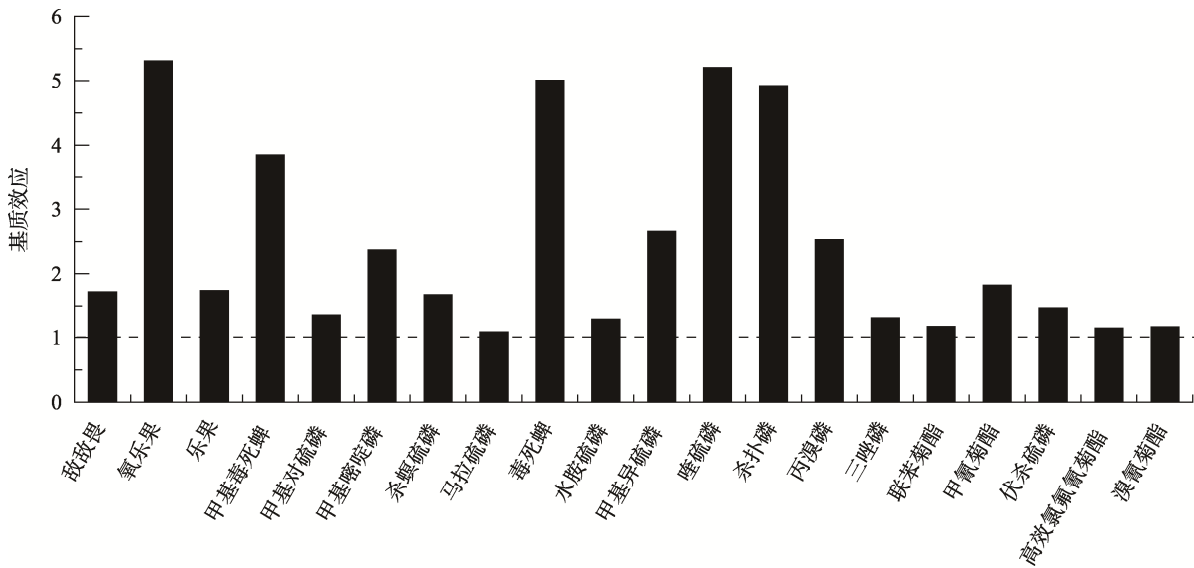
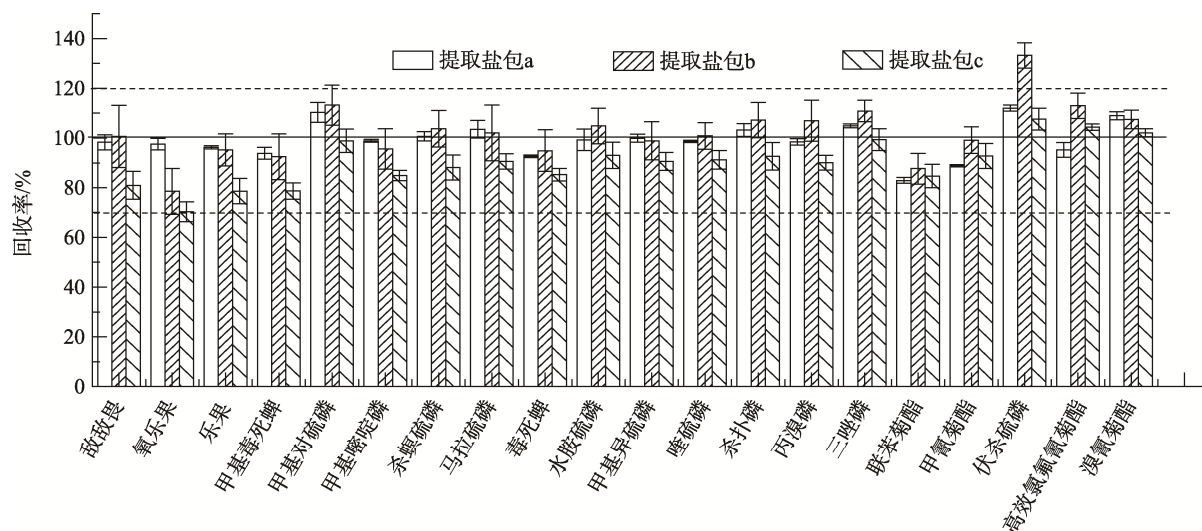
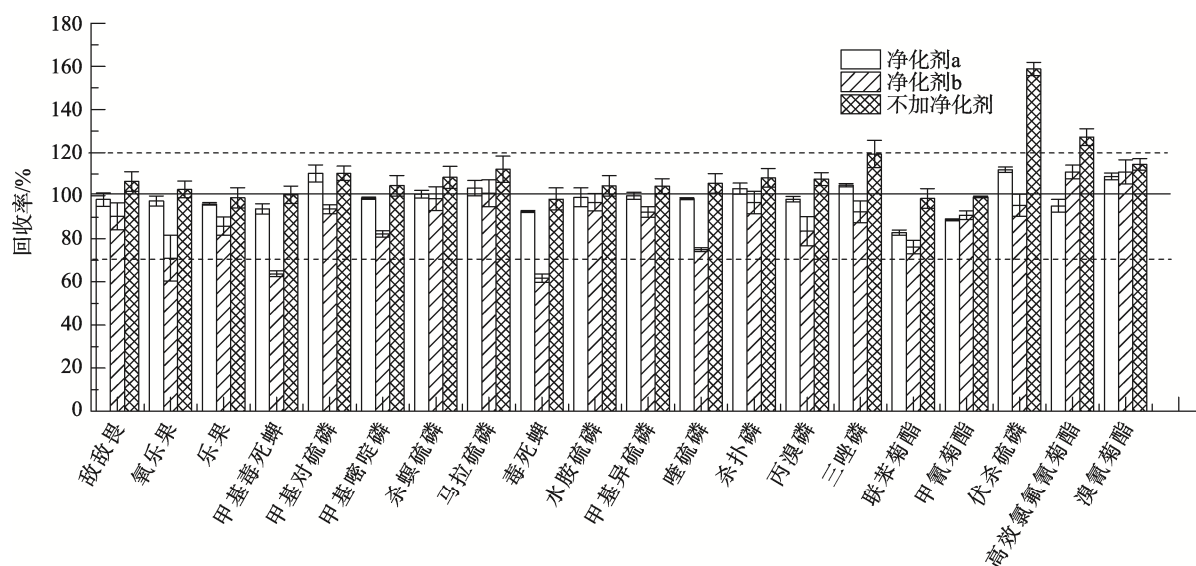


图 2 20 种农药在一定浓度范围下的基质效应

Fig.2 Matrix effects for 20 pesticides in a certain concentration ranges

图 3 提取剂对 20 种农药加标(40 ng/mL)回收率的影响($n=3$)Fig.3 Effects of the extration solvent on the recoveries of the20 pesticides($n=3$)图 4 净化剂对 20 种农药加标(40 ng/mL)回收率的影响($n=3$)Fig.4 Effects of the purificant on the recoveries of the 20 pesticides($n=3$)

和高效氯氟氰菊酯(127.17%)的回收率均高于 120%; 加了净化剂 b 净化后甲基毒死蜱(63.74%)、毒死蜱(61.78%)的回收率均低于 70%; 加了净化剂 a 净化后的农药回收率都落在 70%~120%区间。可见, 是否使用净化剂以及使用不同的净化剂对消除基质效应的影响效果是有差异的, 石墨化碳黑会对于非极性农药具有较强的吸附性, 使部分农药不易被洗脱^[24,25], 影响其回收率, 因此本实验采用净化剂 a 作为蜂蜜样品的净化剂。

3.3 仪器的精密度、检出限和方法的回收率

用样品基质配制 20 种农药的系列混标溶液, 结果显示 20 种农药在一定的浓度范围内呈良好的线性关系(见表

2), 相关系数大于 0.998, 检出限为 0.003~0.082 $\mu\text{g/kg}$, 相对标准差在 3.9%~10.6%之间; 外标法定量 3 个水平的加标平均回收率在 83.16%~129.01%之间, 其中伏杀硫磷(114.60%~129.01%)、高效氯氟氰菊酯(104.20%~127.42%)和溴氰菊酯(95.23%~125.20%)的回收率偏高, 可能是受到基质效应的影响, 理论上, 消除活性点和基质组分可以解决基质效应问题, 但实际上即便是最稳定的柱材料在持续高温下也会分解产生活性点, 多次重复进样后, 非挥发性的基质组分不断堆积在原本惰性的表面产生新的活性点, 所以要从根本上消除基质效应是不可能的^[26,27], 本实验结合文献报道和实验室现有条件对基质效应进行的研究, 结果是可接受的。

表 2 20 种农药的回归方程、相关系数、精密度、检出限和回收率
Table 2 Regression equations, correlation coefficients, precision, limits of detection and recoveries of 20 kinds of pesticides

序号	农药名称	回归方程	相关系数	精密度/%(n=6)	检出限/(μg/kg)	回收率/%±RSD/%(n=3)		
						40 ng/mL	100 ng/mL	200 ng/mL
1	敌敌畏	Y=1266.93X+216.10	0.9993	7.2	0.033	96.06±1.56	105.08±0.87	113.39±0.41
2	氧乐果	Y=1473.11X+9454.13	0.9926	5.9	0.024	87.85±3.05	109.68±2.16	112.19±1.31
3	乐果	Y=930.64X+3976.89	0.998	6.1	0.016	90.57±0.65	106.83±2.88	113.52±1.46
4	甲基毒死蜱	Y=1185.47X+1861.84	0.9996	3.9	0.034	87.52±1.03	94.59±4.00	106.17±0.02
5	甲基对硫磷	Y=817.79X-3272.16	0.9996	5.8	0.025	99.39±0.50	112.00±0.85	114.08±0.27
6	甲基嘧啶磷	Y=814.96X+493.31	0.9996	4.6	0.026	89.30±1.58	97.52±0.81	109.15±0.68
7	杀螟硫磷	Y=852.72X-5732.32	0.9996	5.2	0.038	96.28±0.92	107.70±0.96	113.07±0.07
8	马拉硫磷	Y=2039.36X-12768.12	0.9997	4.2	0.013	94.82±0.37	105.12±0.75	119.88±0.50
9	毒死蜱	Y=1440.70X-661.85	0.9998	5.5	0.023	87.16±0.58	93.10±0.37	102.37±0.07
10	水胺硫磷	Y=2137.86X-9726.69	0.9996	5.1	0.014	96.51±0.39	107.88±0.90	115.57±0.50
11	甲基异硫磷	Y=4580.79X-7764.84	0.9999	7.6	0.005	91.80±0.64	101.63±0.60	114.08±0.20
12	啶硫磷	Y=723.35X-1208.78	0.9999	7.5	0.027	91.63±1.61	100.60±0.83	113.99±0.62
13	杀扑磷	Y=1685.18X-8848.96	0.9997	5.9	0.018	97.55±0.87	106.95±1.18	114.10±0.09
14	丙溴磷	Y=218.61X-883.95	0.9999	5.3	0.082	95.74±0.66	107.79±1.29	113.32±0.17
15	三唑磷	Y=611.89X-5278.28	0.9995	5.9	0.037	105.30±0.45	119.36±1.25	115.06±0.89
16	联苯菊酯	Y=8356.35X-5527.54	0.9997	9.7	0.003	83.16±1.16	92.93±0.91	104.49±0.02
17	甲氰菊酯	Y=609.76X-1242.71	0.9996	10.5	0.017	87.38±1.22	98.62±3.18	116.16±1.01
18	伏杀硫磷	Y=395.24X-3869.22	0.9991	8.8	0.065	114.60±0.22	127.43±1.59	129.01±0.51
19	高效氯氟氰菊酯	Y=872.91X-8790.78	0.9988	8.6	0.022	104.20±0.47	115.44±1.75	127.42±0.37
20	溴氰菊酯	Y=872.91X-8790.78	0.998	10.6	0.082	95.23±0.58	124.68±0.36	125.20±1.17

3.4 实际样品检测

从当地大型超市随机购买的 6 份蜂蜜样品包括洋槐蜜、百花蜜和枣花蜜,应用本实验建立的方法进行检测,均未检测到上述农药残留。

3.5 仪器系统的维护

研究表明,基质效应的产生不仅与样品有关,仪器的状态也会对其产生影响,Emey 等^[28]认为气相色谱分析中的基质效应是源于农药在热进样口向色谱柱传输过程中,样品基质中的杂质分子与目标物竞争进样口或柱头上的活性位点,且前一次进样的高沸点或基质组分热分解产物又会沉积于进样口和色谱柱中。张丽莉^[26]提出基质效应与进样器污染程度、色谱柱使用程度不同以及连续进样不更换衬管有关。因此,本实验通过彻底清洗实验过程用到的玻璃器皿包括装洗针溶剂的试剂瓶和自动进样针,选用超高

惰性衬管(5190-2293 UI splitless, wool)和隔垫,每进样 50 针更换一根衬管和隔垫,清洗分流平板,在进样口和色谱柱之间接一段 1 m 长的空柱,切割被污染的柱头部分、老化色谱柱,更换分流出口补集阱,每一组样品进样前进 4 针空白,来尽可能减少基质组分对目标物的干扰,确保检测结果的稳定性。

4 结 论

本实验所建立的蜂蜜中 20 种有机磷和菊酯类农残的快速检测方法,在样品前处理上采用 QuEChERS 法,使用乙腈提取,用 4 g 硫酸镁、1 g 乙酸钠盐包分离,用硫酸镁、PSA 和 C₁₈ 净化,能有效解决蜂蜜样品中的糖类和有色色素等极性干扰物对农药提取产生的干扰,且操作简单、方便,适合于蜂蜜中有机磷和菊酯类农药残留的快速定性筛查和定量检测。采用基质配制标准曲线的方法使标液和样

品具有相同的离子化条件,同等程度地补偿标液和样品中农药的响应。同时,为减少基质组分对目标物造成的干扰,本实验方法需要注意的是要加强对仪器系统的维护清理,尤其是进样针、洗针溶剂瓶的清洗,隔垫、衬管的更换,分流平板的清洗以及色谱柱柱头的维护,以及基质配制的标液的长期稳定性。

参考文献

- [1] 中国蜂产品协会. 中国蜂蜜产业的现状与发展[R]. 2013.
China bee products association. Current situation and development of honey industry in China [R]. 2013.
- [2] 黄永舜. 蜂蜜中农药残留的研究进展[J]. 现代食品, 2018, 13(24): 67.
Huang YS. Research progress of pesticide residues in honey [J]. Mod Food, 2018, 13(24): 67.
- [3] 黄霞, 宋莹, 张耀海, 等. QuEChERS-GC/MS 快速检测柑橘中 50 种农药残留[J]. 食品科学, 2011, 32(18): 268.
Huang X, Song Y, Zhang YH, *et al.* Rapid determination of 50 pesticide residues in citrus by QuEChERS-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Sci, 2011, 32(18): 268
- [4] Anatassiades M, Lehotay SJ, Stajnbaher D, *et al.* Fast and easy multi-residue method employing acetonitrile extraction/partitioning an “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce [J]. J AOAC Int, 2003, 86(2): 412–431.
- [5] Majors RE. QuEChERS-a new technique for multi-residue analysis of pesticides in foods and agricultural samples [J]. LC-GC Asia Pacific, 2008, 11(1): 22–31.
- [6] 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): 288.
Liu YW, Dong YW, Sun BL, *et al.* Summary of application of QuEChERS method in multi-residue determination of pesticides in food [J]. Food Sci, 2009, 30(9): 288.
- [7] 胡西洲, 程运斌, 胡定金. 农药多残留分析中的 QuEChERS 方法介绍[J]. 现代农药, 2006, 5(4): 24–29.
Hu XZ, Cheng YB, Hu DJ. Introduce of quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) approach for determination pesticide residues [J]. Mod Pest, 2006, 5(4): 24–29.
- [8] Schenck FJ, Hobb JE. Evaluation of the quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe (QuEChERS) approach to pesticide residue analysis [J]. Environ Contam Toxicol, 2004, 73: 24–30.
- [9] 陈舒舒, 许凯, 徐彦军, 等. 蜂蜜中氯霉素残留的检测及净化方法研究[J]. 安全与环境学报, 2006, 6(2): 92–96.
Chen SS, Xu K, Xu YJ, *et al.* Determination of honey chloramphenicol residue by monolithic column liquid chromatography-mass spectrometry and QuEChERS purifying method [J]. J Saf Environ, 2006, 6(2): 92–96.
- [10] 高晓昇, 张艳, 王松雪, 等. 牛奶中拟除虫菊酯类农药残留的检测—QuEChERS-气相色谱分析方法的研究与建立[J]. 中国奶牛, 2010, (8): 56–60.
Gao XS, Zhang Y, Wang SX, *et al.* Determination of pyrethroid pesticide residues in milk by QuEChERS-gas chromatography [J]. China Dairy Cattle, 2010, (8): 56–60.
- [11] Antonio V, Luis P, Ana A. Analysis and residue levels of forchlorfenuron (CPPU) in watermelons [J]. J Environ Sci Health B, 2007, (42): 801–807.
- [12] Lee JM, Park JM, Jang GC. Comparative study of pesticide multi-residue extraction in tobacco for gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2008, 1187(1–2): 25–33.
- [13] 郭卫芸, 李光辉, 杨旗, 等. 蜂蜜中农药残留研究进展 [J]. 食品研究与开发, 2017, 38(23): 201–205.
Guo WY, Li GH, Yang Q, *et al.* Progress in the pesticides residue of honey [J]. Food Res Dev, 2017, 38(23): 201–205.
- [14] Martinez-Vidal JL, Arrebola FJ, *et al.* Validation of a gas chromatographic-tandem mass spectrometric method for analysis of pesticide residues in six commodities selection of a reference matrix for calibration [J]. Chromatographia, 2004, 59(5–6): 321–327.
- [15] Michelle L, Hladik Kelly L, *et al.* A multi-residue method for the analysis of pesticides and pesticide degradates in water using HLB solid-phase extraction and gas chromatography-ion trap mass spectrometry [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2008, 80(2): 139–144.
- [16] Sanchez A, Millan S. Quantification of fenitrothion and its main metabolites in poplar leaves by isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry coupled with solid-phase microextraction [J]. J Chromatography A, 2008, 1177(1): 880–885.
- [17] 何丽君, 陈豪, 翁淑琴, 等. 分散固相萃取技术结合超高效液相色谱-高分辨质谱法测定蜂蜜中三嗪类农药残留[J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, (22): 71–76.
He LJ, Chen H, Weng SQ, *et al.* Simultaneous determination of triazine pesticides in honey by using UHPLC-HRMS combined with DSPE [J]. Chin J Exp Tradit Med Formul, 2016, (12): 71–76.
- [18] 张烁, 陈达伟, 赵云峰. 超高效液相色谱-高分辨质谱法测定蜂蜜中 14 种农药残留[J]. 卫生研究, 2015, 44(3): 422–426, 430.
Zhang S, Chen DW, Zhao YF. Determination of 14 pesticide residues in honey by ultra high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. J Hyg Res, 2015, 44(3): 422–426, 430.
- [19] 王东, 侯传金, 赵尔成, 等. 分散液液微萃取/气相色谱-质谱法测定蜂蜜中六六六和滴滴涕类农药残留[J]. 色谱, 2015, 33(1): 40–45.
Wang D, Hou CJ, Zhao EC, *et al.* Determination of hexachlorocyclohexane and dichlorodiphenyltrichloroethane residues in honey by gas chromatography-mass spectrometry combined with dispersive liquid-liquid microextraction [J]. Chin J Chromatogr, 2015, 33(1): 40–45.
- [20] 王晶. 固相微萃取法测定葡萄酒及蜂蜜中多种农药残留的研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2017.
Wang J. Study on the determination of pesticide residues in wine and honey by SPME [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2017.
- [21] 范君, 刘腾飞, 杨代凤, 等. 不同基质效应对蔬菜种有机磷农药残留检测的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(9): 3543–3548.
Fan J, Liu TF, Yang DF, *et al.* Influence of different matrix effects on determination of organophosphorus pesticide residues in vegetables [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(9): 3543–3548.
- [22] Erney DR, Pawlowski TM, Poole CF. Matrix-induced peak enhancement of pesticides in gas chromatography: Is there a solution? [J]. J High Resolut Chromatogr, 1997, 20(7): 375.
- [23] 陈丽. 气相色谱法测定茶叶种有机磷农药残留基质效应的研究及其控制[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2015.
Chen L. The research and control of matrix effects to detect the residues of organophosphorus pesticides in tea by gas chromatography [D]. Hangzhou:

- Zhejiang University of Technology, 2015
- [24] Schenck F, Hobbs J. Evaluation of the quick, easy, cheap, effective, rugged and safe(QuEChERS)approach to pesticide residue analysis [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2004, 73(1): 24–30.
- [25] 欧菊芳. 蔬菜中农药多残留气相色谱-质谱法测定中的基质效应研究 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2008.
- Ou JF. Matrix effects in determination of multiresidues of pesticides in vegetables using gas chromatography-mass spectrometry [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2008.
- [26] 张丽莉. 茶叶中有机磷农药残留检测技术的改进以及基质效应的研究 [D]. 福州: 福建农林大学, 2010.
- Zhang LL. Multiresidue determination of pesticides in tea by gas chromatography and examination on matrix effects [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2010.
- [27] Urania MS, Ageliki F. Matrix effect in gas chromatographic determination of insecticides and fungicides in vegetables [J]. J Environ Chem, 2004, 84(1–3): 15–27.
- [28] Emey DR, Gillespie AM, Poole CF *et al.* Explanation of the matrix-induced chromatographic response enhancement of organophosphorus pesticides during open tubular column gas chromatography with splitless or hot on-column injection and flame photometric detection [J]. J Chromatogr, 1993, 638(1): 57–63.

(责任编辑: 武英华)

作者简介



樊 艳, 硕士, 实验师, 主要研究方向为农产品加工与检测。

E-mail: fanyan_1215@126.com