

分散液液微萃取-超高效液相色谱-串联质谱法 测定市售凉茶中 6 种有机磷农药残留

肖之敏^{1,2*}, 廖雯意^{1,2}, 莫益倩^{2,3}, 李志龙^{2,3}, 曾广丰⁴

(1. 广东省食品工业研究所有限公司, 广州 511442; 2. 广东省食品工业公共实验室, 广州 511442;
3. 广东省食品质量监督检验站, 广州 511442; 4. 广州海关技术中心, 广东省动植物与
食品进出口技术措施研究重点实验室, 广州 510623)

摘要: **目的** 建立分散液液微萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定凉茶中 6 种有机磷残留量的方法。
方法 样品经 N-丙基乙二胺(N-Propylethylenediamine, PSA)固相萃取剂预净化后, 以甲醇为分散剂, 三氯甲烷为萃取剂进行提取。在优化后的仪器条件下, 采用电喷雾离子化正离子模式电离, 多反应监测模式进行测定。**结果** 6 种有机磷的标准曲线在 2.0~200 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 相关系数 r^2 均大于 0.9990, 在添加水平为 0.25、0.50 和 2.5 $\mu\text{g/kg}$ 的加标回收试验中, 平均回收率范围为 73.6%~99.5%, 相对标准偏差为 1.14%~8.01%, 方法检出限和定量限为 0.02~0.04 $\mu\text{g/kg}$ 和 0.06~0.10 $\mu\text{g/kg}$ 。**结论** 该方法操作简单便捷、富集倍数高、灵敏度高、重现性好, 可用于实际市售凉茶产品的质量监督。

关键词: 分散液液微萃取; 超高效液相色谱-串联质谱; 有机磷; 凉茶

Determination of 6 kinds of organophosphorus pesticide residues in commercial herbal tea by dispersive liquid-liquid microextraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

XIAO Zhi-Min^{1,2*}, LIAO Wen-Yi^{1,2}, MO Yi-Qian^{2,3}, LI Zhi-Long^{2,3}, ZENG Guang-Feng⁴

(1. Guangdong Food Industry Institute Co., Ltd., Guangzhou 511442, China; 2. Guangdong Provincial Public Laboratory of Food Industry, Guangzhou 511442, China; 3. Guangdong Food Quality Supervision and Inspection Station, Guangzhou 511442, China; 4. Guangzhou Customs Technology Center, Guangzhou Key Laboratory of Import and Export Technical Measures of Animal, Plant and Food, Guangzhou 510623, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 6 kinds of organophosphorus pesticide residues in commercial herbal tea by dispersive liquid-liquid microextraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** Sample was pre-purified by N-propylethylenediamine (PSA) solid phase extractant, then extracted by methanol and chloroform which used as dispersant and extractant respectively, finally ionized by electrospray ionization positive ion mode and detected by multi-selected reaction monitoring under optimized instrument conditions. **Results** The calibration curves of 6 organophosphorus pesticide exhibited a good linearity in the range of 2.0~200 $\mu\text{g/L}$, all correlation coefficients were greater than 0.9990. In the spiked recovery test with addition levels of 0.25, 0.50 and 2.5 $\mu\text{g/kg}$, the average recoveries were 73.6%~99.5%,

*通讯作者: 肖之敏, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 635126366@qq.com

*Corresponding author: XIAO Zhi-Min, Assistant Engineer, Guangdong Food Industry Institute Co., Ltd. 303 Jinxin Avenue, Nancun Town, Panyu District, Guangzhou 511442, China. E-mail: 635126366@qq.com

while the relative standard deviations were 1.14%–8.01%. The limits of detection and limits of quantitation were 0.02–0.04 $\mu\text{g/kg}$ and 0.06–0.10 $\mu\text{g/kg}$, respectively. **Conclusion** This method is simple and convenient to operate, has high enrichment multiples, high sensitivity, and good reproducibility, and can be used for the quality supervision of actual commercially available herbal tea products.

KEY WORDS: dispersive liquid-liquid microextraction; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; organophosphorus pesticide; herbal tea

1 引言

有机磷农药是目前我国农业使用较多的一类杀虫剂, 产品状态多为油状液体, 挥发性强, 微溶于水, 遇碱破坏。由于其高效、低毒等特点, 在防治植物病、虫、草害上有广泛的应用。其作用机制为通过抑制害虫体内乙酰胆碱酯酶的活性, 从而使乙酰胆碱积累过多, 导致代谢紊乱, 最后令害虫器官功能发生障碍而达到除虫的目的^[1]。有研究表明, 摄入有机磷过多可导致肺部损伤^[2]及呼吸衰竭^[3], 而且对脑组织有急性毒性, 对动物也有神经毒性和胚胎毒性^[4,5]。由于有机磷农药不仅可通过直接摄入进入人体, 通过呼吸和皮肤接触均可进入人体, 因此对人体健康存在较大的隐患。目前我国对农作物的相关检测标准较为成熟, 但关于植物源性的食品的相关法律法规, 尤其即食食品的相关检测方法尚未完善, 如凉茶中, 草本植物虽经过工艺炮制, 但有机磷农药残留量没有经过测定, 直接到终端消费者, 这样对消费者的健康安全存在一定的隐患, 因此有必要加大监管力度。

目前, 有机磷农药相关的检测方法主要为 QuEChERS 和固相萃取前处理, 结合气相色谱^[6-8]、液相色谱^[9,10]和气相色谱-质谱^[11,12]、液相色谱-质谱^[13-16]进行分析。QuEChERS 操作虽然简便, 但目标物富集倍数较低, 对于含量低的产品, 检出限较高, 不适用于植物源性的食品检测。固相萃取则操作繁琐, 回收率低, 且为了富集, 需进行氮吹等操作, 耗时耗力, 难以应用于大批量检测。而液液微萃取的方法则多是针对杂质较少的样品或者先采取固相萃取后再进行液液微萃取, 操作繁琐^[17]。

本研究采用分散液液微萃取对凉茶中的有机磷进行提取, 在萃取之前先采用固相萃取剂对样品进行净化, 除去杂质, 降低基质效应, 同时方法操作简单方便, 富集倍数高, 结合超高效液相色谱-串联质谱, 在短时间内完成 6 种有机磷的分析, 且分析效果良好, 满足日常大批量检测的需求, 为后续相关研究提供了参考依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

4000Q 高效液相色谱-质谱/质谱联用仪(配有电喷雾

电离源和多反应监测模式, 美国 AB SCIEX 公司); 4k-15 离心机(北京卓明贸易有限公司); IKA Vortex4 涡旋混匀器(广州仪科实验室技术有限公司); Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司)。

毒死蜱、敌敌畏、乐果、马拉硫磷、杀扑磷、甲基立枯磷(标准品, 纯度 $\geq 98\%$, 德国 Dr.Ehrenstorfer 公司); 甲醇、甲酸、乙腈、正丙醇、丙酮(色谱纯, 美国 Thermo Fisher 公司); 溴苯、1-溴辛烷、正十一醇、二氯甲烷、三氯甲烷(分析纯, 上海安谱公司); 石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)、十八烷基键合硅胶(C_{18})、氨丙基粉(NH_2)、N-丙基乙二胺(N-Propylethylenediamine, PSA)(美国 Agilent 公司)。

样品凉茶均为广州市售。

2.2 标准溶液的配制

标准储备溶液: 称取适量标准品, 用甲醇溶解并配成浓度为 1.0 mg/mL 的标准储备溶液, 于 4 °C 下避光保存。

混合基质曲线: 分别取上述混合标准储备溶液, 用空白基质液稀释至刻度, 所得混合标准工作曲线浓度分别为 2.0、5.0、10、20、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3 样品前处理

准确称取 4.00 g 样品于 50 mL 离心管中, 加入 1.5 g PSA 粉末, 涡旋震荡 5 min, 于 4500 r/min 离心 5 min, 转移上清液于 15 mL 离心管中, 先加入 200 μL 三氯甲烷, 再 100 μL 甲醇, 涡旋震荡 5 min, 于 4000 r/min 离心 10 min, 取下层提取液在内衬管用乙腈定容至 0.2 mL, 供高效液相色谱-串联质谱测定。

2.4 色谱及质谱条件

色谱柱: Xbridge BEH C_{18} 色谱柱(100 mm $\times$ 2.1 mm, 3 μm); 流动相为乙腈(A)-0.1%甲酸(B); 流速: 0.5 mL/min; 进样量: 10 μL ; 柱温: 35 °C; 梯度洗脱程序: 0~5 min: 40%~95%A, 5~7 min: 95%A, 7~8 min: 95%~40%A, 8~12 min: 40%A。

离子化模式: 电喷雾电离源正模式(ESI+); 气帘气压: 30 psi; 毛细管电压: 5500 V; 离子源温度: 550 °C; 雾化气压力: 45 psi; 加热辅助气压力: 45 psi; 碰撞气: 中等; 采集模式: 多反应监测模式。

3 结果与分析

3.1 质谱条件的确定

由于 6 种有机磷农药在正离子模式下, 均能形成稳定的分子离子峰[M+H]⁺, 因此选择正模式进行测定。以流动注射混合流动相的形式, 模拟实际测定条件, 由于实际分析中采取的是梯度洗脱程序, 因此选择 1:1 的乙腈-0.1%甲酸水溶液体系作为流动相。在此条件下对 6 种目标物的质谱参数进行优化, 得到母离子和子离子, 每个化合物选取响应最高的两个子离子作为定量定性分析依据, 其中, 响应最高的作为定量离子, 详细质谱参数见表 1。6 种有机磷的提取离子流色谱图见图 1。

表 1 6 种目标化合物的质谱分析参数				
Table 1 Mass spectrometry analytical parameters of 6 analytes				
目标物	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	去簇电压 DP/V	碰撞电压 CE/eV
乐果	230.2	199.0*	51.0	16.2
		125.0		27.6
敌敌畏	221.1	109.0*	71.5	24.8
		127.1		21.7
杀扑磷	303.0	145.1*	50.1	14.1
		85.3		30.2
马拉硫磷	331.1	127.0*	66.1	17.4
		285.1		12.5
甲基立枯磷	302.0	125.1*	81.2	26.7
		268.9		24.9
毒死蜱	352.1	199.8*	68.0	16.3
		323.8		26.2

注: *表示该离子为定量离子。

3.2 吸附剂种类的选择

凉茶中含有较多的糖和植物色素, 因此需要对样品先进行净化, 否则会导致基质效应影响严重, 回收率低。为最大限度减少基质干扰, 增加此步骤作为预净化处理, 利用分散固相萃取对被分析物进行预净化。实验比较了 GCB、C₁₈、NH₂、PSA 4 种固相萃取净化剂对凉茶的净化效果, 结果如图 2 所示, 4 种吸附剂中 PSA 的净化效果最好。而 PSA 的用量也与回收率有关, 用量太少, 净化效果不好, 用量太多则有可能会吸附目标物, 因此, 进一步对用量作探究, 最终使用 1.5 g PSA 进行净化。

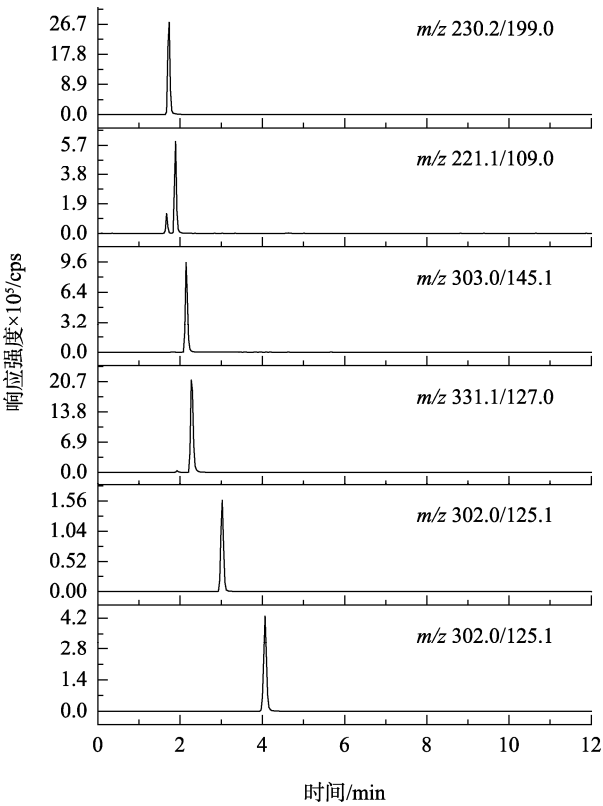


图 1 6 种有机磷的提取离子流色谱图
Fig.1 Extracted ion chromatogram of six organophosphorus pesticides

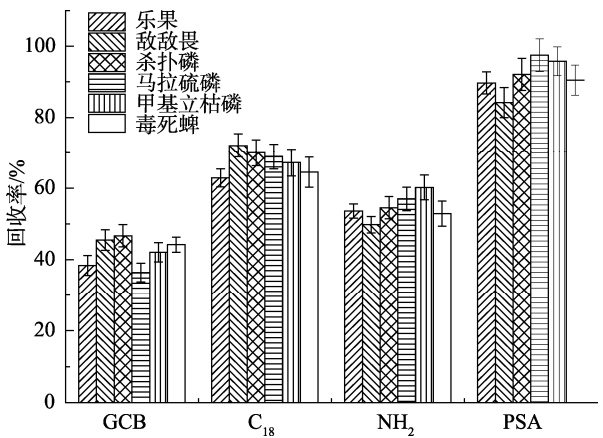


图 2 吸附剂对回收率的影响(*n*=6)
Fig.2 Effect of adsorbent on recovery(*n*=6)

3.3 分散剂种类及用量的选择

分散液液微萃取过程中, 加入分散剂和待测样液互溶的情况下, 再加入萃取剂振荡形成微小的液滴, 这些分散的液滴具有较大的比表面积, 在移动的过程中对目标物进行连续萃取, 形成水/分散剂/萃取剂均相乳浊液体系, 快速完成分析物在水溶液与萃取剂之间的分配平衡。在实

验初期, 在萃取剂为三氯甲烷 150 μL , 分散剂用量为 100 μL 的条件下, 分别考察了甲醇、乙腈、丙酮、正丙醇作为分散剂对萃取效果的影响。测定结果表明, 选取甲醇为分散剂时的萃取效率最高, 而乙腈、丙酮、正丙醇也有较好的效果, 回收率均在 70% 以上。同时, 分散剂用量过小, 回收率低下, 用量过多, 则导致萃取剂难以析出, 因此, 进一步考察甲醇的最佳用量, 最终选取甲醇用量为 100 μL 。详细结果见图 3。

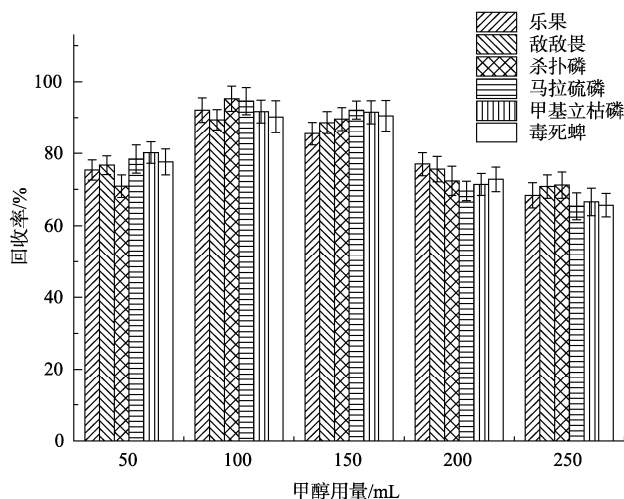


图 3 分散剂用量对回收率的影响($n=6$)

Fig.3 Effect of dosage of dispersant on recovery($n=6$)

3.4 萃取剂种类的选择

在萃取剂用量为 100 μL 的条件下, 实验以甲醇为分散剂, 比较了溴苯、1-溴辛烷、正十一醇、二氯甲烷、三氯甲烷 5 种有机溶剂的萃取效果, 提取效果见图 4。结果表明, 三氯甲烷对 6 种有机磷的提取效率最高, 其次是二氯甲烷和溴苯, 而使用 1-溴辛烷和正十一醇作为萃取剂, 回收率均低于 50%。所以, 最终选择三氯甲烷作为萃取剂。

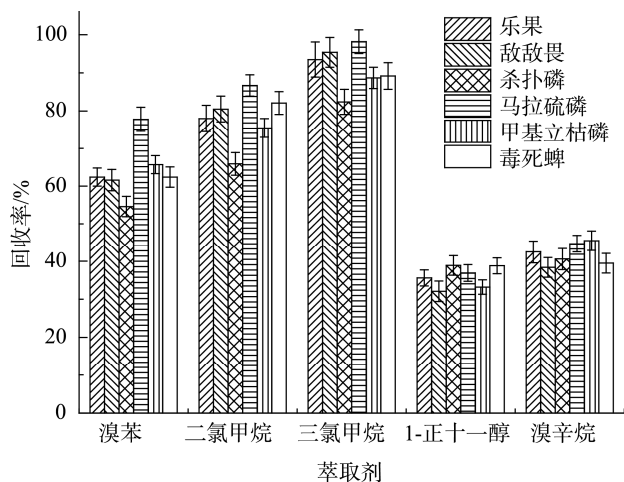


图 4 萃取剂对回收率的影响($n=6$)

Fig.4 Effect of extractant on recovery($n=6$)

3.5 萃取剂用量的优化

实验分别用 50、100、150、200、250、300 μL 的三氯甲烷进行萃取, 考察了萃取剂用量对 6 种有机磷回收率的影响。当萃取剂体积低于 50 μL 时, 下层无法有效回收有机相。随着三氯甲烷用量增大, 回收率也增大, 而当三氯甲烷体积大于 200 μL 时, 回收率增大不明显。因此, 最终选取三氯甲烷的最佳用量为 200 μL 。详细结果见图 5。

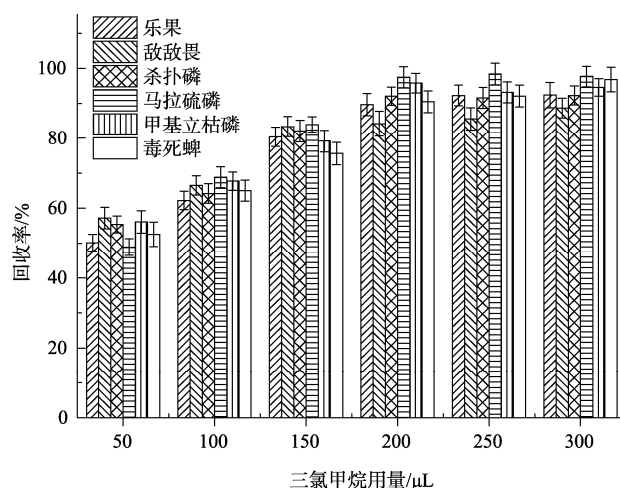


图 5 萃取剂用量对回收率的影响($n=6$)

Fig.5 Effect of dosage of extractant on recovery($n=6$)

3.6 基质效应

由于凉茶为草本植物的煎煮产品, 因此含有较多的杂质, 虽然前处理中采用了 PSA 对样品进行预净化, 但基质效应依然较为严重。实验初期对基质效应进行了探究, 分别用空白基质液和甲醇配制 100 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液, 上机测试, 并以其峰面积的比值 K 为参考依据, 当 K 值范围在 0.9~1.1 之间时, 说明基质效应不明显; K 值 < 0.9 时, 则说明基质负效应明显; K 值 > 1.1 时, 则说明基质正效应明显; 实验结果表明, 6 种有机磷的 K 值在 0.23~0.51 之间, 说明基质负效应较为明显, 因此, 最终用空白基质液配制曲线定量, 以校正结果。

3.7 线性范围、检出限和定量限

在 2.3 实验条件下, 使用空白基质液配制 2.0、5.0、10、20、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的校准曲线进行测定, 以峰面积(Y)对相应的浓度(X)进行线性回归。6 种有机磷的浓度与对应的峰面积呈现良好的线性关系, r^2 均大于 0.9990。分别以仪器信噪比的 3 倍和 10 倍确定方法的检出限和定量限, 结果表明, 该方法灵敏度较高, 适用于日常实验室中, 大部分样品分析测定。详细结果见表 2。

3.8 精密度、回收率及重复性

为了进一步验证方法的可行性, 随机选取市面上的

感冒茶、止咳茶和祛湿茶 3 种样品进行测定,按 2.3 对样品进行前处理,每个样品先平均测定 6 次,确定其本底值,结果发现,3 种样品均为阴性样品。因此,为了准确测定,降低实验结果误差,选取比方法定量限稍高一点的水平进行加标回收实验,以 0.25 μg/kg 为基准,按照其 1 倍、2 倍

和 10 倍进行添加,并且每个水平进行日内重复测定 6 次,结果见表 3。6 种有机磷平均回收率范围为 73.6%~99.5%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.14%~8.01%。方法学结果表明,回收率及精密度能达到分析测定的要求。

表 2 线性方程、相关系数、方法检出限和定量限
Table 2 The linear equation, correlation coefficient, limits of detection and quantitation for the method

名称	线性范围/(μg/L)	校正曲线	r^2	检出限/(μg/kg)	定量限/(μg/kg)
乐果	2~200	$Y=20400X+89700$	0.9993	0.02	0.06
敌敌畏	2~200	$Y=4100X+47600$	0.9991	0.04	0.10
杀扑磷	2~200	$Y=7320X+136000$	0.9992	0.02	0.06
马拉硫磷	2~200	$Y=19200X+56000$	0.9990	0.02	0.06
甲基立枯磷	2~200	$Y=1440X+6500$	0.9995	0.04	0.10
毒死蜱	2~200	$Y=7600X+17300$	0.9999	0.04	0.10

表 3 凉茶中 6 种有机磷的回收率和精密度(n=6)
Table 3 Recoveries and RSDs of 6 organophosphorus pesticides in herbal tea (n=6)

化合物	添加水平/(μg/kg)	感冒茶				止咳茶		祛湿茶	
		平均回收率/%(RSD/%)							
乐果	空白	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	加标	0.25	74.2(3.33)	82.5(7.43)	73.6(5.24)	85.2(4.52)	93.5(4.63)		
		0.50	83.4(3.42)	87.9(6.66)	85.2(4.52)	93.5(4.63)			
		2.5	92.1(7.71)	92.1(5.74)	93.5(4.63)				
敌敌畏	空白	-	ND	ND	ND	ND	ND		
	加标	0.25	80.2(6.26)	82.2(5.52)	77.4(2.96)	82.6(4.42)	91.2(3.41)		
		0.50	82.3(4.53)	86.7(4.11)	82.6(4.42)	91.2(3.41)			
		2.5	79.2(3.31)	90.4(2.21)	91.2(3.41)				
杀扑磷	空白	-	ND	ND	ND	ND	ND		
	加标	0.25	75.5(5.36)	86.9(4.32)	77.7(4.45)	89.8(5.36)	86.5(6.68)		
		0.50	85.5(4.27)	92.4(4.89)	89.8(5.36)	86.5(6.68)			
		2.5	95.3(1.14)	90.2(7.84)	86.5(6.68)				
马拉硫磷	空白	-	ND	ND	ND	ND	ND		
	加标	0.25	79.6(5.12)	78.3(2.23)	86.2(5.17)	91.2(7.02)	99.5(4.08)		
		0.50	84.2(5.21)	87.4(4.37)	91.2(7.02)	99.5(4.08)			
		2.5	89.5(4.51)	96.9(5.57)	99.5(4.08)				
甲基立枯磷	空白	-	ND	ND	ND	ND	ND		
	加标	0.25	83.3(8.01)	82.2(4.43)	83.6(4.55)	92.3(3.93)	91.0(1.83)		
		0.50	89.9(6.53)	87.8(5.35)	92.3(3.93)	91.0(1.83)			
		2.5	96.0(4.47)	97.4(2.29)	91.0(1.83)				
毒死蜱	空白	-	ND	ND	ND	ND	ND		
	加标	0.25	78.2(2.26)	81.2(4.43)	82.4(3.85)	86.6(2.73)	96.1(3.93)		
		0.50	85.3(1.88)	84.7(3.95)	86.6(2.73)	96.1(3.93)			
		2.5	92.2(2.10)	93.4(2.82)	96.1(3.93)				

注: ND 为未检出。

3.9 实际样品检测

随机选取 30 个广州市售的凉茶样品进行实际测定, 其中感冒茶、止咳茶、祛湿茶各 10 个。结果表明, 其中一个止咳茶测得马拉硫磷含量为 $0.28 \mu\text{g/kg}$, 其余样品的所有项目均低于检出限, 可能是炮制工艺导致残留的有机磷分解, 但出现阳性样品同样说明市售的凉茶产品存在着一定的风险。

4 结 论

本研究建立了同时测定凉茶中 6 种有机磷残留的超高效液相色谱串联质谱法。以分散液液微萃取为前处理手段, 优化了分散剂和萃取剂的种类和用量, 对目标物快速富集, 相对于直接提取^[18]和净化浓缩^[19]的质谱方法, 大大提升了方法的整体灵敏度; 利用流动注射方式结合多反映监测模式优化了质谱参数, 使方法的灵敏度满足现行国标 GB 23200.40-2016《食品安全国家标准 可乐饮料中有机磷、有机氯 农药残留量的测定 气相色谱法》^[20]的分析测定的要求; 结合超高效液相色谱, 6 种有机磷均在 4.5 min 内完全出峰, 且峰型良好; 使用 PSA 对样品进行预净化, 降低了基质效应, 并且使用基质曲线进行定量, 进一步校正了结果, 回收率较好; 方法学结果表明, 该方法适合于实际检测应用, 为市售凉茶产品的农药残留监控的相关研究提供了参考依据。

参考文献

- [1] 李雯雯, 王岩, 王盛男, 等. 植物源性食品中有机磷农药残留检测前处理技术的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(6): 1852–1858.
Li WW, Wang Y, Wang SN, *et al.* Research progress of pretreatment technology for detection of organophosphorus pesticide residues in plant-derived foods [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(6): 1852–1858.
- [2] Hulse EJ, Clutton RE, Drummond G, *et al.* Translational toxicological research: Investigating and preventing acute lung injury in organophosphorus insecticide poisoning [J]. J Royal Army Med Corps, 2013, 160(2): 191–192.
- [3] 李艳辉, 宋德彪, 胡家昌, 等. 急性有机磷农药中毒致呼吸衰竭相关临床因素的探讨[J]. 中国急救医学, 2007, (6): 489–491.
Li YH, Song DB, Hu JC, *et al.* Study on correlated clinical factors of respiratory failure induced by acute organophosphorus pesticide poisoning [J]. Chin J Crit Care Med, 2007, (6): 489–491.
- [4] Manco G, Porzio E, Suzumoto Y. Enzymatic detoxification: A sustainable means of degrading toxic organophosphate pesticides and chemical warfare nerve agents [J]. J Chem Technol Biotechnol, 2018, 93(8): 2064–2082.
- [5] Longlue J, Danyan Z, Hannian H, *et al.* Triazophos-induced toxicity in zebrafish: miRNA-217 inhibits nup43 [J]. Toxicol Res, 2018, 7(5): 913–922.
- [6] 庄丽丽. 固相萃取-气相色谱法测定葡萄酒中 16 种有机磷农药残留[J]. 福建分析测试, 2012, 21(5): 11–16.
Zhuang LL. Determination of 16 organophosphorous pesticide residues in grade wine by SPE-GC-FPD [J]. Fujian Anal Test, 2012, 21(5): 11–16.
- [7] 蒲继锋, 潘虎, 代艳娜, 等. 气相色谱法测定茄果类蔬菜中 12 种有机磷类农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(4): 1192–1196.
Pu JF, Pan H, Dai YN, *et al.* Determination of 12 kinds of organophosphate pesticide residues in solanaceous vegetables by gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(4): 1192–1196.
- [8] 胡媛, 刘文民, 周艳明, 等. 固相微萃取-气相色谱法测定红葡萄酒中残留的有机磷农药[J]. 色谱, 2006, 24(3): 290–293.
Hu Y, Liu WM, Zhou YM, *et al.* Determination of organophosphorous pesticide residues in red wine by solid phase microextraction-gas chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2006, 24(3): 290–293.
- [9] 李培培, 陈敏, 王军. QuEChERS-高效液相色谱法检测红葡萄酒中多菌灵和甲霜灵杀菌剂残留[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(1): 202–206.
Li PP, Chen M, Wang J. Determination of carbendazim and metalaxyl pesticides in red wine by QuEChERS-high performance liquid chromatography [J]. Food Ferment Ind, 2015, 41(1): 202–206.
- [10] 马先发. 固相萃取-液相色谱法测定水中毒死蜱等三种有机磷农药残留[J]. 安徽化工, 2019, 45(3): 117–119.
Ma XF. Solid phase extraction-determination by high performance liquid chromatography residues of chlorpyrifos and other organophosphorus pesticides in water [J]. Anhui Chem Ind, 2019, 45(3): 117–119.
- [11] 崔宗岩, 王晶, 曹彦忠, 等. 固相微萃取-气相色谱-串联质谱法快速筛查葡萄酒中农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(7): 2705–2717.
Cui ZY, Wang J, Cao YZ, *et al.* Rapid screening of pesticides residues in wine by solid phase microextraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(7): 2705–2717.
- [12] Walorczyk S, Drozdzyński D, Gnusowski B. Multiresidue determination of 160 pesticides in wines employing mixed-mode dispersive-solid phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Talanta, 2011, 85: 1856–1870.
- [13] Zhang H, Li YY, Zhu J, *et al.* Disposable pipette extraction (DPX) coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the simultaneous determination of pesticide residues in wine samples [J]. Food Anal Methods, 2019, 12: 2262–2272.
- [14] Wang J, Cheng W. UHPLC/ESI-MS/MS determination of 187 pesticides in wine [J]. J AOAC Int, 2016, 99(2): 539–557.
- [15] Dias JV, Nunes MDP, Pizzutti IR, *et al.* Simultaneous determination of pesticides and mycotoxins in wine by direct injection and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis [J]. Food Chem, 2019, 293: 83–91.
- [16] Christodoulou DL, Kanari P, Hadjiloizou P, *et al.* Pesticide residues analysis in wine by liquid chromatography-tandem mass spectrometry and using ethyl acetate extraction method: Validation and pilot survey in real samples [J]. J Wine Res, 2015, 26(2): 81–98.
- [17] 周蓉, 曹赵云, 赵肖华, 等. 分散固相萃取-分散液液微萃取/气相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 19 种有机磷农药残留[J]. 分析测试学报, 2017, 36(1): 67–72.
Zhou R, Cao ZY, Zhao XH, *et al.* Determination of nineteen organophosphorus pesticides in vegetables by gas chromatography-tandem mass spectrometry combined with dispersive solid-phase extraction and

- dispersive liquid-liquid micro-extraction [J]. J Instrum Anal, 2017, 36(1): 67-72.
- [18] 金婷, 孙欣, 李卓瓦, 等. QuEChERS-气相色谱-三重四级杆质谱法检测石榴中的 19 种含磷农药残留[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(3): 275-280.
- Jin T, Sun X, Li ZW, *et al.* Determination of 19 organophosphorus pesticide residues in pomegranates using QuEChERS coupled with gas chromatography- triple quadrupole mass spectrometry [J]. Food Ferment Ind, 2019, 45(3): 275-280.
- [19] 韩洛利, 李柱梅, 朱其从, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中 26 种有机磷农药残留[J]. 化学分析计量, 2019, 28(2): 102-105.
- Han LL, Li ZM, Zhu QC, *et al.* Determination of 26 organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables by solid phase extraction-UPLC-MS/MS [J]. Chem Anal Meter, 2019, 28(2): 102-105.
- [20] GB 23200.40-2016 食品安全国家标准 可乐饮料中有机磷、有机氯农药残留量的测定 气相色谱法[S].
- GB 23200.40-2016 National food safety standard-Determination of organophosphorus and organochlorine pesticide residues in cola beverage-Gas chromatography [S].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



肖之敏, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 635126366@qq.com