

QuEChERS-气相色谱-三重四极杆质谱法测定 蜂蜜中 15 种农药残留

李燕妹*

(福建省产品质量检验研究院, 国家加工食品质量监督检验中心, 福州 350002)

摘 要: **目的** 建立 QuEChERS-气相色谱-三重四极杆质谱法(gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry, GC-MS/MS)检测蜂蜜中 15 种农药残留的方法。**方法** 蜂蜜样品经乙腈提取后, 用丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)粉末净化, 采用 GC-MS/MS 分析, 以保留时间和多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)离子对定性分析, 峰面积定量分析。**结果** 15 种农药在 10 ~ 200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内的线性关系良好, 相关系数大于 0.995。所有农药的定量限为 0.012~0.205 $\mu\text{g/kg}$; 在 0.04、0.10、0.20 mg/kg 加标水平下, 15 种农药的平均回收率为 94.8% ~ 111%, 相对标准偏差均小于 10%($n=6$)。**结论** 该方法简便、快捷、准确度及精密度好, 可以成为检测蜂蜜中农药残留的常规检测技术。

关键词: 蜂蜜; 农药残留; QuEChERS; 气相色谱-三重四极杆质谱法

Determination of 15 pesticides residue in honey by QuEChERS-gas chromatogram

LI Yan-Mei*

(Fujian Inspection and Research Institute for Product Quality, National Quality Supervision and Testing Center for Processed Food, Fuzhou 350002, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 15 pesticide residues in honey by QuEChERS-gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** The honey samples were extracted with acetonitrile, purified with propyl ethylene diamine (PSA) powder, and analyzed by GC-MS/MS. The retention time and multiple reaction monitoring (MRM) ion pairs were used for qualitative analysis and peak area was used for quantification. **Results** The 15 pesticides had good linear relationship in the concentration range of 10–200 $\mu\text{g/L}$, and the correlation coefficients were greater than 0.995. The limits of the quantitation (LOQs) of all pesticides were 0.012–0.205 $\mu\text{g/kg}$, the recoveries of 15 pesticide residues spiked in honey at 3 spiked levels (0.04、0.10、0.20 mg/kg) were 94.8%–111%, and the relative standard deviations were all below 10% ($n=6$). **Conclusion** This method is simple, fast, accurate, and suitable for the determination of pesticide residues in honey.

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

*通讯作者: 李燕妹, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 1532792074@qq.com

*Corresponding author: LI Yan-Mei, Assistant Engineer, Fujian Inspection and Research Institute for Product Quality, No.121, West Yangqiao Road, Gulou District, Fuzhou 350002, China. E-mail: 1532792074@qq.com

1 引言

蜂蜜是一种天然食品,味道甜蜜,除含有葡萄糖、果糖外还有各种维生素、矿物质、氨基酸、生物酶等,具有保护肝脏、增强免疫力、杀菌、促进睡眠及胃肠蠕动的保健作用。目前,蜂蜜已被广泛应用于食品行业,其质量安全直接影响消费者的身体健康。当蜜蜂在采蜜过程中采集了被农药污染的花粉或者蜂农将杀螨剂直接用于蜂群以防治蜂螨时,都将导致蜂蜜受到污染,从而直接威胁人体健康^[1]。

目前,蜂蜜中的农药残留主要有杀虫剂、杀螨剂、杀菌剂、除草剂等。Irungu 等^[2]对来源于肯尼亚和埃塞俄比亚市场及农场中的 28 种蜂蜜样品进行分析,发现其中马拉硫磷的残留量高出欧盟最大残留限量 2 倍;林国斌等^[3]检测了来自我国各地的 63 份蜂蜜,发现有 20 份样品中含有溴螨酯,10 份样品中含有氟胺氰菊酯;曾银欢等^[4]检测了 25 份蜂蜜样品中杀螨剂的残留情况,其中吡螨胺、蝇毒磷、哒螨灵和唑螨酯的检出率较高。为了保障消费者的健康,欧盟、美国及日本等国家和地区均对蜂蜜中的农药残留制定了最大残留限量,且不断对蜂蜜农药残留标准、规则进行调整^[5]。我国作为蜂蜜出口大国,面对国际上严苛的残留限量,亦出台了蜂蜜相关检测标准及蜂蜜最大农药残留限量,以对蜂蜜中的农药残留进行检测。目前食品安全国家标准对蜂蜜中农药残留的检测主要集中在采用气相色谱法^[6-8]、气相色谱-质谱法^[9,10]和液相串联质谱^[11]分析方法,用气相色谱-三重四极杆质谱法(gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry, GC-MS/MS)研究蜂蜜中多种农药残留检测的研究鲜少。GC-MS/MS 在保留气相色谱-质谱法原有定量能力强的特点上提供了质谱串极功能,加强了质谱的定性能力,且多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)的信噪比高于 GC-MS 的选择性离子监测(selected ion monitor, SIM)。鉴于此,本研究选取了蜂蜜中检出率较高的 15 种农药为研究对象^[5],以 QuEChERS 方法对蜂蜜进行处理,采用 GC-MS/MS 方法进行分析,以期对蜂蜜中农药残留的分析提供一种新的分析手段,也为保证蜂蜜质量提供技术支持。

2 材料与方法

2.1 实验材料

2.1.1 仪器

TSQ 8000 Evo 三重四级杆气质联用仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); Multi Reax 全能型振荡器(德国 Heidolph 公司); SIGMA2-16K 台式离心机(德国赛多利斯公司); 睿科 AutoEVA-20 Plus 全自动氮吹浓缩仪(厦门睿科

集团有限公司); Milli-Q 超纯水机制备系统(美国 Millipore 公司)。

2.1.2 实验试剂

丙酮、正己烷、氯化钠(分析纯)、乙酸乙酯(色谱纯)(国药集团有限公司); 丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)(美国 Sepax Technologies 公司); Carb/PSA 固相萃取柱(250 mg/250 mg, 6 mL, 北京迪马科技有限公司); 标准品:敌敌畏(纯度 98.90%)、甲霜灵(纯度 99.93%)、皮蝇磷(纯度 98.22%)、马拉硫磷(纯度 99.46%)、毒死蜱(纯度 99.80%)、三唑酮(纯度 98.72%)、三唑醇(纯度 98.91%)、杀螨酯(纯度 98.80%)、溴螨酯(纯度 95.42%)、乙螨唑(纯度 99.33%)、吡螨胺(纯度 99.97%)、蝇毒磷(纯度 98.00%)、氯氰菊酯(纯度 97.39%)、氟胺氰菊酯(纯度 97.30%)(德国 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司)。

2.1.3 实验样品

实验用蜂蜜样品购自超市。

2.2 实验方法

2.2.1 标准溶液的配制

标准储备溶液:称取一定量的标准品配制成 100.0 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准溶液,再准确取一定量的 100.0 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准溶液,用乙酸乙酯稀释配制成 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备溶液,放置于冰箱内 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存。

纯溶剂标准溶液配制:用移液管分别移取一定体积的 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备溶液至 10 mL 容量瓶中,乙酸乙酯定容,配制浓度分别为 10、20、60、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作液。

基质标准溶液配制:用空白基质按照样品前处理制得一批空白样品,并按前处理定容体积加入不同浓度的标准溶液,配制成 10、20、60、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的基质匹配标准工作液。

2.2.2 样品前处理

(1)样品的提取

蜂蜜搅拌均匀,取试样 5.0 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 水涡旋振荡使蜂蜜充分溶解。加入 10 mL 乙酸乙酯,涡旋振荡 5 min,使乙酸乙酯与样品溶液互溶,再加入 3 g 氯化钠涡旋混合 1 min,促使乙酸乙酯与水完全分层,离心。

(2)净化

①Carb/PSA 固相萃取柱净化:取上清液 2 mL 过 Carb/PSA 柱(事先 5 mL 丙酮+正己烷(50:50, V:V)活化)净化,并用 10 mL 丙酮+正己烷(50:50, V:V)洗涤柱子,收集所有流出物收集于 15 mL 玻璃离心管中,氮吹至近干,用乙酸乙酯定容至 2 mL,过 0.22 μm 的有机滤膜于进样瓶中,上机待测。

②QuEChERS 净化:取上清液 2 mL 左右加入 25 mg PSA,涡旋 30 s, 15000 r/min 离心 2 min。取上清液过

0.22 μm 的有机滤膜于进样瓶中, 上机待测。

2.2.3 色谱条件

色谱柱: HP-5MS 毛细管柱(30 m×250 μm, 0.25 μm)

气相色谱条件: 进样体积 1.0 μL; 进样口温度 260 ℃; 不分流进样; 载气: 高纯氮气(纯度>99.999%); 载气流速 1.0 mL/min; 柱温升温程序: 初始温度 60 ℃保持 1 min, 25 ℃/min 升至 150 ℃, 10 ℃/min 升至 230 ℃, 20 ℃/min 升至 300 ℃保持 5 min。质谱条件: EI 离子源, 电离能量 70 eV; 离子源温度 230 ℃; 四级杆温度 150 ℃; 接口温度 280 ℃; 溶剂延迟时间 4 min; 数据采集方式为多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)方式。各农药组分的保留时间、特征离子对及碰撞能量参数见表 1。

3 结果与分析

3.1 提取溶剂的选择

蜂蜜的含糖量高达 75%以上, 粘稠度大, 含水量少。

当直接用强极性的有机试剂提取时, 蜂蜜与提取剂不相溶, 且样品易形成胶质状, 目标物可能会被蜂蜜中糖分吸附, 进而导致提取效果较差^[11], 故本研究先用适量的水溶解蜂蜜, 使其成为均相体系。目前农药的常用提取溶剂有丙酮正己烷混合液、乙酸乙酯、乙腈。丙酮与水互溶, 不易通过盐析与水分开且其挥发性较强; 乙酸乙酯极性较弱, 对极性物质的提取效果较差, 使得其提取出的糖等极性杂质较少; 乙腈在含有一定比例水相的体系中, 穿透性增强, 有利于极性或非极性农药的提取。本研究通过空白基质加标 0.10 mg/kg 时的回收率来对比乙酸乙酯和乙腈 2 种溶剂对 15 种农药的提取效率, 结果见图 1。由图 1 可知, 乙酸乙酯和乙腈对蜂蜜中的 15 种农药的提取效率均较好, 回收率均在 85%~110%之间, 两者之间无显著差异($P>0.05$)。考虑到蜂蜜本身含糖率较高, 而乙腈对糖的提取效率比乙酸乙酯高, 为减少后续的净化, 本研究采用乙酸乙酯作为提取溶剂。

表 1 15 种农药残留的质谱测定参数
Table 1 Mass parameters of fifteen pesticide residues

序号	农药	保留时间/min	定量离子对 (<i>m/z</i>)	碰撞能量/eV	定性离子对 (<i>m/z</i>)	碰撞能量/eV
1	敌敌畏	5.81	109>79	5	184.9>93	10
2	甲霜灵	11.92	220>192.1	5	234>146.1	20
3	皮蝇磷	11.98	285>269.9	15	286.9>272	15
4	马拉硫磷	12.36	126.9>99	5	172.9>99	15
5	毒死蜱	12.6	196.9>169	15	198.9>171	15
6	三唑酮	12.66	208>111	20	208>181.1	5
7	三唑醇 I	13.39	128>65	25	168>70	10
8	三唑醇 II	13.5	128>65	25	168>70	10
9	杀螨酯	13.95	111>75	15	175>111	10
10	溴螨酯	15.82	183>155	15	185>157	15
11	乙螨唑	15.89	141>63.1	30	141>113	15
12	吡螨胺	15.91	275.9>171.1	10	332.9>171	15
13	哒螨灵	17.02	147.2>117.1	20	147.2>132.2	10
14	蝇毒磷	17.09	210>182	10	361.9>109	15
15	氯氰菊酯 I	17.29	163>91	10	163>127	5
16	氯氰菊酯 II	17.34	163>91	10	163>127	5
17	氯氰菊酯 III	17.43	163>91	10	163>127	5
18	氟胺氰菊酯 I	18.51	250>55	20	250>200	20
19	氟胺氰菊酯 II	18.55	250>55	20	250>200	20

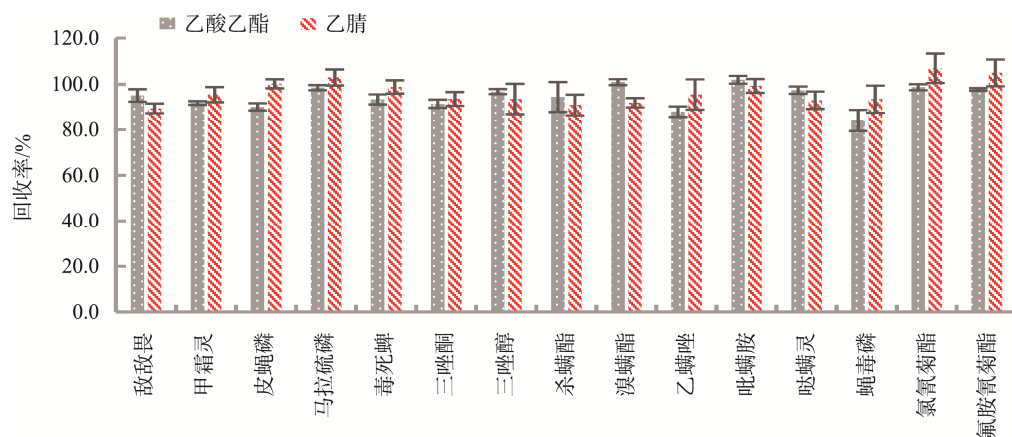


图 1 2 种提取溶剂对 15 种农药提取效果的影响(n=6)

Fig.1 Effects of 2 extraction solvents on the extraction efficiency of 15 pesticides(n=6)

3.2 净化条件

蜂蜜是一种成分极为复杂的糖类复合体, 主要成分包括糖类、水分、蛋白质、氨基酸、维生素、有机酸类物质等, 其中糖类和有机酸类等极性物质会干扰部分目标物的检测。目前, 蜂蜜的前处理技术主要有固相萃取^[12,13]及 QuEChERS 法^[14-16]。固相萃取柱常用的有弗罗里硅柱、中性氧化铝柱和 Carb/PSA 柱, 其中 Carb/PSA 柱适合于多农药残留的净化且净化效果显著。QuEChERS 法采用的净化剂主要是 PSA 粉末、C₁₈ 粉末和石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)粉末 3 种。蜂蜜主要的干扰物质来自于糖类、有机酸, 而 PSA 可以有效去除样品基质中的糖类、脂肪酸、酚类、有机酸等干扰物质以及部分极性色素^[17-19]。故本研究对空白基质加标 0.10 mg/kg, 通过回收率考察 Carb/PSA 固相萃取柱法和 QuEChERS 法(只含 PSA 粉末)对蜂蜜样品的净化效果, 结果见图 2。由图 2 可知, Carb/PSA 固相萃取柱和 QuEChERS 法的净化效果差别不大, 其回收率均落在 80%~110%之间, 能达到满意结果。但

固相萃取柱法操作繁琐、费时费力、有机溶剂消耗量大, 而 QuEChERS 法简便快捷、价格低廉, 适用面广, 所以本研究采用 QuEChERS 方法对蜂蜜样品进行净化。

3.3 基质效应

气相色谱-质谱法定量分析时, 样品基质会对待测化合物具有增强效应, 从而影响定量结果的准确性。基质效应的评价参照按以下公式^[20,21]:

$$\text{基质效应 (\%)} = \left(\frac{\text{基质匹配标准曲线的斜率}}{\text{溶剂标准曲线的斜率}} - 1 \right) \times 100$$

一般认为当基质效应增强或抑制超过 20%时, 则认定基质效应对定量检测具有显著影响, 不可忽略。

本研究比较了用纯溶剂和样品基质来配制标准曲线的结果差异, 结果见表 2。经计算 15 种农药的基质效应值落在-2.4%~15.1%之间, 均小于 20%。说明这 15 种农药在蜂蜜样品中的基质效应可忽略不计, 不会对定量结果产生显著影响。因此本研究直接选择纯溶剂标准曲线进行定量。

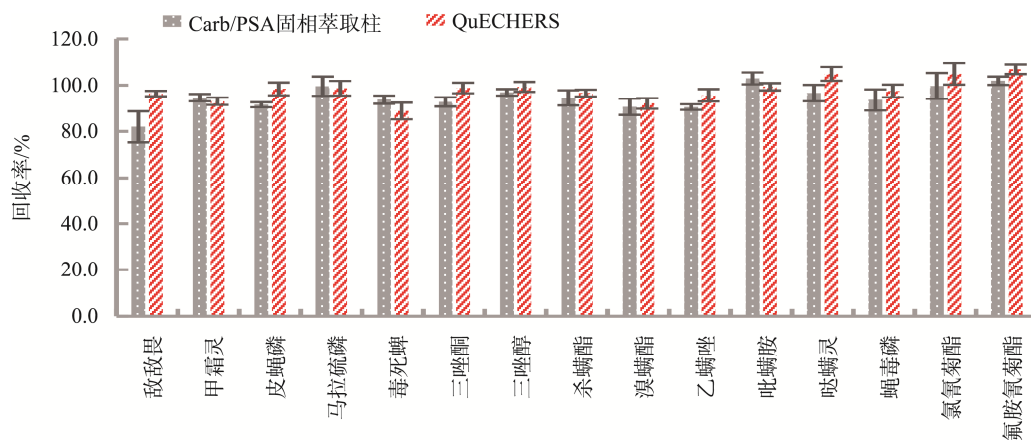


图 2 Carb/PSA 固相萃取法和 QuEChERS 法对 15 种农药的净化效果(n=6)

Fig.2 Purification effect of 15 pesticides by Carb/PSA solid phase extraction and QuEChERS (n=6)

3.4 方法的线性关系、检出限、回收率和精密度

配制 10~200 μg/L 的 5 个系列浓度点的混合标准溶液,按 GC-MS/MS 条件进行测定,以质量浓度(X, μg/L)为横坐标,以峰面积(Y)为纵坐标绘制各化合物的标准曲线。以空白蜂蜜提取液配制加标水平 0.01 mg/kg 所对应的上机测试浓度为 30 μg/L,以 10 倍信噪比计算出方法定量限(limits of quantitation, LOQ)。由表 2 可知,15 种农药的线性方程良好,相关系数 *r* 均达到 0.995 以上,符合定量要求,其定量限为 0.023~0.205 μg/kg。GB 23200.7-2016《蜂蜜、果汁和果酒中 497 种农药及相关化学品残留量的测定》^[8]中采用 GC-MS

测定的 15 种农药的定量限在 0.008~0.132 mg/kg,可见 GC-MS/MS 测得的 15 种农药的定量限更低,定量能力好。

在蜂蜜空白样品中按 0.04、0.10、0.20 mg/kg 3 个加标水平加入一定量的混合标准溶液,按照 2.2.2 实验方法每个添加水平重复做 6 个平行实验,计算平均回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD),其结果见表 2。可知 15 种农药的回收率在 94.8%~111%,相对标准偏差小于 10%,可见 3 个加标水平 6 次平行的回收率和 RSD 均符合 GB/T 27404-2008 附 F 的要求^[22],该方法的准确性和重复性良好。

表 2 线性回归方程、相关系数、定量限、基质效应、加标回收率和相对标准偏差(n=6)
Table 2 Liner regression equations, correlation coefficients, LOQs, matrix effects, spiked recoveries and RSDs(n=6)

序号	农药	线性回归方程	相关系数	定量限	基质效应	0.04 mg/kg		0.10 mg/kg		0.20 mg/kg	
			<i>r</i>	/(μg/kg)	/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
1	敌敌畏	$Y=4.519 \times 10^4 X + 1.158 \times 10^5$	0.9980	0.017	-2.4	96.4	2.1	98.7	3.1	102	2.7
2	甲霜灵	$Y=2.945 \times 10^4 X + 2.760 \times 10^4$	0.9997	0.050	-1.4	94.8	3.3	104	4.2	107	0.8
3	皮蝇磷	$Y=4.524 \times 10^4 X + 8.350 \times 10^4$	0.9990	0.023	0.9	97.2	2.0	100	3.7	95.9	1.6
4	马拉硫磷	$Y=7.416 \times 10^4 X + 6.799 \times 10^4$	0.9997	0.023	2.1	103	5.5	106	2.6	102	1.1
5	毒死蜱	$Y=4.710 \times 10^4 X + 7.703 \times 10^4$	0.9992	0.057	-0.9	95.2	2.9	97.3	2.1	109	2.2
6	三唑酮	$Y=2.566 \times 10^4 X + 3.348 \times 10^4$	0.9995	0.037	-0.8	98.8	3.0	103	3.2	99.9	1.8
7	三唑醇	$Y=6.032 \times 10^4 X + 5.159 \times 10^4$	0.9998	0.106	1.7	101	6.6	104	3.9	105	1.1
8	杀螨酯	$Y=2.195 \times 10^5 X + 2.846 \times 10^4$	0.9995	0.012	2.1	99.8	4.5	109	3.6	105	6.5
9	溴螨酯	$Y=8.571 \times 10^4 X + 1.329 \times 10^5$	0.9993	0.064	0.3	96.3	2.0	106	2.7	104	1.3
10	乙螨唑	$Y=2.845 \times 10^4 X + 5.680 \times 10^4$	0.9988	0.085	-0.7	105	6.6	109	2.5	109	2.3
11	吡螨胺	$Y=4.516 \times 10^4 X + 1.362 \times 10^5$	0.9973	0.021	-1.6	97.7	3.0	103	1.6	102	1.7
12	哒螨灵	$Y=1.263 \times 10^5 X + 3.795 \times 10^5$	0.9973	0.029	0.6	95.5	3.8	102	2.9	104	1.6
13	蝇毒磷	$Y=1.420 \times 10^4 X + 4.182 \times 10^4$	0.9974	0.095	15.1	100	5.9	99.4	7.7	106	4.7
14	氯氰菊酯	$Y=4.087 \times 10^4 X + 2.018 \times 10^5$	0.9957	0.160	-6.2	107	8.1	111	2.6	101	1.3
15	氟胺氰菊酯	$Y=3.174 \times 10^4 X + 2.772 \times 10^5$	0.9955	0.205	11.2	106	7.4	106	5.2	99.7	0.6

3.5 样品测定

采用所建立的定性和定量分析方法对抽检到的野小峰花蜜、皇味洋槐蜂蜜、花源野玫瑰蜂蜜、农大神蜂蜂蜜、花神蜂蜜、新之源枇杷蜂蜜等 20 份蜂蜜样品进行 15 种农药残留分析,结果在 20 份蜂蜜样品中均未检测到上述农药残留。

4 结 论

本研究建立了一种 QuEChERS 结合 GC-MS/MS 检测蜂蜜中 15 种农药残留的分析方法。15 种农药在蜂蜜基质

中的定量限为 0.012~0.205 μg/kg。在 0.04、0.10、0.20 mg/kg 加标水平下,15 种农药的平均回收率在 94.8%~111%之间,且 RSD 均小于 10%。该方法简便、快捷、准确度及精密度好,可以成为检测蜂蜜中农药残留的常规检测技术。

参考文献

[1] 王欣然,李熠,杨术鹏,等. 2017 年国内外蜂产品质量安全研究进展[J]. 蜜蜂杂志, 2018, 3(3): 3-6.
Wang XR, Li Y, Yang SP, et al. A review of 2017: International and domestic research on quality safety of bee products [J]. J Bee, 2018, 3(3): 3-6.

- [2] Irungu J, Raina S, Torto B. Determination of pesticide residues in honey: A preliminary study from two of Africa's largest honey producers [J]. *Int J Food Contam*, 2016, 3(1): 14.
- [3] 林国斌, 倪蕾, 林升清. 气相色谱法测定蜂蜜中 10 种拟除虫菊酯类农药残留[J]. *中国食品卫生杂志*, 2012, 24(2): 116–119.
- Lin GB, Ni L, Lin SQ. Determination of pyrethroid pesticide residues in honey by gas chromatography [J]. *Chin J Food Hyg*, 2012, 24(2): 116–119.
- [4] 曾银欢, 周靛静, 吴慧珍, 等. 分散液液微萃取/液相色谱串联质谱法快速测定蜂蜜中 10 种杀虫剂[J]. *分析试验室*, 2015, 34(2): 216–221.
- Zeng YH, Zhou LJ, Wu HZ, *et al.* Determination of acaricides in honey using optimized dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Lab*, 2015, 34(2): 216–221.
- [5] 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): 201–204.
- Guo WY, Li GH, Yang Q, *et al.* Progress in pesticides residue of honey [J]. *Food Res Dev*, 2017, 38(23): 201–204.
- [6] GB 23200.97-2016 食品安全国家标准 蜂蜜中 5 种有机磷农药残留量的测定[S].
- GB 23200.97-2016 National food safety standard-Determination of five organophosphorus pesticides residues in honey [S].
- [7] 农业部 781 号公告-9-2006 蜂蜜中氟胺氰菊酯残留量的测定气相色谱法[S].
- Ministry of Agriculture announcement No.781-9-2006 Determination of fluvalinate residue in honey-Gas chromatography [S].
- [8] GB 23200.7-2016 食品安全国家标准 蜂蜜、果汁和果酒中 497 种农药及相关化学品残留量的测定[S].
- GB 23200.7-2016 National food safety standard-Determination of 497 pesticides and related chemicals residues in honey, fruit juice and wine [S].
- [9] GB/T 18932.10-2002 蜂蜜中溴螨酯、4,4'-二溴二苯甲酮残留量的测定方法气相色谱/质谱法[S].
- GB/T 18932.10-2002 Method for the determination of bromopropylate and 4,4-dibromobenzophenone residues in honey-Gas chromatography/mass spectrometry [S].
- [10] GB/T 20771-2008 蜂蜜中 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 20771-2008 Determination of 486 pesticides and related chemicals residues in honey-LC-MS/MS method [S].
- [11] 粟有志, 李芳, 齐鑫, 等. QuEChERS-高效液相色谱/串联质谱法同时测定蜂蜜中 9 种新烟碱类杀虫剂残留[J]. *分析科学学报*, 2015, 31(2): 203–207.
- Su YZ, Li F, Qi X, *et al.* Determination of nine neonicotinoid insecticides in honey by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Anal Sci*, 2015, 31(2): 203–207.
- [12] 陈兴连, 耿雪春, 杨东顺, 等. Florisil 固相萃取-气相色谱法测定蜂蜜中的六六六、滴滴涕残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(1): 227–232.
- Chen XL, Geng HC, Yang DS, *et al.* Determination of hexachlorocyclohexane and dichlorodiphenyl trichloroethane in honey by florisil solid phase extraction-gas chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(1): 227–232.
- [13] 周靛静, 吴俐勤, 申雪丽. 超高效液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中的 14 种杀虫剂残留[J]. *理化检验-化学分册*, 2017, 53(6): 627–635.
- Zhou LJ, Wu LQ, Shen XL. Determination of residues of 14 insecticides in honey by UPLC-MS/MS [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2017, 53(6): 627–635.
- [14] 侯建波, 谢文, 钱艳, 等. 分散固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中新型烟碱类杀虫剂及其代谢物的残留量[J]. *理化检验-化学分册*, 2019, 55(3): 270–277.
- Hou JB, Xie W, Qian Y, *et al.* Simultaneous determination of neonicotinoid insecticides and their metabolites in honey by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with dispersive solid-phase extraction [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2019, 55(3): 270–277.
- [15] Zhang H, Wang J, Li L, *et al.* Determination of 103 pesticides and their main metabolites in animal origin food by QuEChERS and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Anal Method*, 2017, 10(6): 1826–1843.
- [16] 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 purifying method [J]. *J Saf Environ*, 2006, 6(2): 92–96.
- [17] Mizuno S, Lee X, Fujishiro M, *et al.* High-throughput determination of valproate in human samples by modified QuEChERS extraction and GC-MS/MS [J]. *Legal Med*, 2018, 31(1): 66–73.
- [18] 王慎苓, 于丽, 李安荣, 等. QuEChERS 方法在果蔬农药多残留检测中的应用[J]. *食品与药品*, 2019, 21(3): 231–234.
- Wang SL, Yu L, Li AR, *et al.* Application of QuEChERS in detection of pesticide multi-residues in fruits and vegetables [J]. *Food Drug*, 2019, 21(3): 231–234.
- [19] 樊艳, 马媛. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中 20 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(10): 3106–3114.
- Fan Y, Ma Y. Determination of 20 kinds of pesticide residues in honey by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(10): 3106–3114.
- [20] 张圆圆, 刘磊, 李娜, 等. 农药残留检测中不同蔬菜的基质效应[J]. *农药学报*, 2019, 21(3): 327–337.
- Zhang YY, Liu L, Li N, *et al.* Matrix effects in pesticide residue analysis in various vegetable samples [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2019, 21(3): 327–337.
- [21] He ZY, Wang L, Peng Y, *et al.* Multiresidue analysis of over 200 pesticides in cereals using a QuEChERS and gas chromatography-tandem mass spectrometry-based method [J]. *Food Chem*, 2015, (169): 372–380.
- [22] GB/T 27404-2008 实验室质量控制范围食品理化检测[S].
- GB/T 27404-2008 Criterion on quality control of laboratories-Chemical testing of food [S].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介

李燕妹, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 1532792074@qq.com