

QuEChERS-高效液相色谱法同时测定苹果中 7 种 苯甲酰脲类农药残留

李 涛*, 邵 林, 杨丽芬, 赵海云, 李晓翔

(大理州食品检验检测院, 大理 671000)

摘 要: **目的** 建立 QuEChERS-高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)同时测定苹果中 7 种苯甲酰脲类农药残留量的分析方法。**方法** 样品加 1%冰乙酸-乙腈(冰乙酸:乙腈=1:99, 体积比)、氯化钠、无水乙酸钠、无水硫酸镁提取, 离心, 上清液经无水硫酸镁和 N-丙基乙二胺(N-propylethylenediamine, PSA)净化后离心, 取上清液氮气吹干, 残渣经流动相溶解后, 过 0.22 μm 滤膜, 高效液相色谱仪分析。**结果** 本方法测定 7 种组分在 0~2.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围内具有良好的线性关系, 相关系数大于 0.9995, 加标回收率为 81.7%~116.9%, 相对标准偏差为 0.10%~1.96%。检出限在 0.007~0.020 mg/kg 范围, 定量限在 0.02~0.07 mg/kg 范围。**结论** 该方法操作简单, 适合苹果中除虫脲、灭幼脲、杀铃脲、氟铃脲、氟苯脲、氟虫脲和氟啶脲的检测。

关键词: QuEChERS; 高效液相色谱法; 苹果; 苯甲酰脲

Simultaneous determination of seven benzoylurea pesticides residues in apple by QuEChERS-high performance liquid chromatography

LI Tao*, SHAO Lin, YANG Li-Fen, ZHAO Hai-Yun, LI Xiao-Xiang

(Dali Institute for Food Control, Dali 671000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of seven benzoylurea pesticide residues in apples by QuEChERS-high performance liquid chromatography (HPLC). **Methods** The samples were extracted by 1% glacial acetic acid-acetonitrile (glacial acetic acid: acetonitrile=1:99, volume ratio), sodium chloride, anhydrous sodium acetate, anhydrous magnesium sulfate, and centrifuged. The supernatant was purified by N-propylethylenediamine (PSA) and centrifuged. The supernatant was dried by nitrogen. The residue was dissolved by mobile phase and filtered through a 0.22 μm filter membrane and analyzed by HPLC. **Results** The linear relationship between the 7 components was observed in the range of 0~2.0 $\mu\text{g/mL}$ with correlation coefficient higher than 0.9995. The average recoveries and relative standard deviations (RSDs) were in the range of 81.7%~116.9% and 0.10%~1.96%, respectively. The limits of detection and the limits of quantitative were in the range of 0.007~0.020 mg/kg and 0.02~0.07 mg/kg, respectively. **Conclusion** The method is simple, and which is suitable for determination of diflubenzuron, chlorbenzuron, triflumuron, hexaflumuron, flubenzuron, flufenozuron and chlorfluazuron in apple.

KEY WORDS: QuEChERS; high performance liquid chromatography; apple; benzoylurea

*通讯作者: 李涛, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全检测与研究。E-mail: 362044512@qq.com

*Corresponding author: LI Tao, Assistant Engineer, Dali Institute for Food Control, East Longshan Road, Dali Economic Development Zone, Dali 671000, China. E-mail: 362044512@qq.com

1 引言

我国苹果种植面积和产量均居世界首位。苯甲酰胺类农药是一类通过抑制害虫几丁质合成而导致其不育或死亡的杀虫剂^[1], 因其毒性相对较低, 且能有效防治对有机磷和有机氯有抗性的害虫而广泛使用^[2]。然而, 过量或不合理使用苯甲酰胺类农药, 会使其残留在果蔬表面并转移到果蔬制品中, 进而危害人体健康。已有研究表明, 苯甲酰胺类农药会对人体健康产生危害^[3]。美国环境保护署已将部分苯甲酰胺类杀虫剂列为Ⅲ级或Ⅳ级的中等毒性物质^[4], 我国在 GB 2763-2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[5]中对苹果中除虫脲、灭幼脲、杀铃脲、氟苯脲、氟虫脲、氟啶脲的残留量作了明确的规定。因此, 建立一种简单、高效、可靠、经济、环保的分析方法同时测定苹果中多种苯甲酰胺类农药的残留具有重要意义。

目前, 常用于苯甲酰胺类农药残留检测的样品前处理方法主要有固相萃取法^[6-9]、固相微萃取法^[10]、磁分散固相微萃取法^[11,11]、搅拌饼固相萃取法^[12]、分散液液微萃取法^[13,14]、基质固相分散法^[15]、纤维束固相微萃取法^[16]等。传统固相萃取法中固相萃取柱为一次性使用, 成本较高, 且有机试剂的用量较大, 不利于环保; 固相微萃取法、分散液液微萃取法和纤维束固相微萃取法萃取容量有限, 富集容量较低, 不适用于农药残留量较高的样品; 磁分散固相微萃取和搅拌饼固相萃取存在使用的试剂种类多、耗时长、操作繁琐等不足。QuEChERS法(quick, easy, cheap, effective, rugged, safe)用于农产品检测的快速样品前处理技术, 具有快速、简单、便宜、有效、可靠和安全的优点, 官方的方法为 EN 15662 法^[17]和 AOAC 2007.01 法^[18], 本研究参考这 2 种官方方法并加以改进。经查阅文献, 张婷丽等^[2]采用 QuEChERS-高效液相色谱法检测蔬果中的除虫脲、氟苯脲和氟铃脲 3 种苯甲酰胺类农药残留, 但采用 QuEChERS 法同时检测 4 种以上苯甲酰胺类农药残留的研究报道较少。本研究建立一种 QuEChERS-高效液相色谱法同时测定苹果中的 7 种苯甲酰胺类农药残留的方法, 旨在为苹果中苯甲酰胺类残留的检测提供方法参考。

2 材料与方法

2.1 仪器和试剂

Ultimate 3000 高效液相色谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司); Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈ 色谱柱(美国安捷伦科技有限公司); SQP 万分之一分析天平[赛多利斯科学仪器(北京)有限公司]; JY5002 电子天平(上海舜宇恒平仪器有限公司); TDL-40B 离心机(上海安亭科学仪器厂); AS1709325 超声波清洗仪(天津奥特赛恩斯仪器有限公司); E.T 平行氮吹浓缩仪(北京莱伯泰科仪器股份有限公司);

VORTEX2 涡旋混匀器(韩国 DAIHAN Scientific 公司); B-400 均质仪(瑞士 BUCHI Labortechnik AG 公司)。

除虫脲、灭幼脲、杀铃脲、氟铃脲、氟苯脲、氟虫脲、氟啶脲标准溶液(浓度均为 100 μg/mL, 农业部环境保护科研监测所)。

乙腈(色谱纯, 德国 Merck 公司); 乙腈、无水乙酸钠(分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司); 无水硫酸镁(国药集团化学试剂有限公司); 氯化钠(分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司); PSA(40-60 μm, 60 Å, 天津博纳艾杰尔公司)。

苹果样品购自当地超市, 表明无破损、无腐烂, 未检出 7 种苯甲酰胺类农药残留。

2.2 实验方法

2.2.1 标准溶液配制

分别吸取 1.0 mL 浓度为 100 μg/mL 的除虫脲、灭幼脲、杀铃脲、氟铃脲、氟苯脲、氟虫脲、氟啶脲标准溶液于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈定容至刻度, 配制成浓度为 10 μg/mL 的混合标准储备液。

2.2.2 实验方案

基于 QuEChERS 方法, 采用乙腈、丙酮、正己烷等有机试剂提取目标化合物, 必要时添加适量的酸或碱以及缓冲盐, 确保提取环境处于一个适当的 pH 值下, 使用无水硫酸镁作为脱水剂, 加入适量氯化钠以促进水和有机试剂充分分离。提取完成后, 取适量提取液, 加入 GCB、PSA 等净化剂除去其中的脂肪酸、酚类碳水化合物、色素等杂质, 浓缩后上机检测。

2.2.3 试剂预处理

取适量无水硫酸镁、无水乙酸钠和氯化钠于聚丙烯离心管中, 加入约 2 倍体积的乙腈, 涡旋混匀 5 min, 4000 r/min 离心 5 min, 弃去乙腈; 再加入约 2 倍体积的乙腈, 重复上述操作一次。将洗涤好的无水硫酸镁、无水乙酸钠和氯化钠于 105 °C 烘箱中烘干后即可使用。

2.2.4 样品前处理方法

将苹果洗净, 去核, 放入均质仪中打碎、匀浆, 获得最均质的样品, 放入 4 °C 冰箱中冷藏备用。准确称取 2.5 g(精确到 0.01 g)已均质的苹果样品于 50 mL 聚丙烯离心管中, 加 10 mL 1%冰乙酸-乙腈(冰乙酸:乙腈=1:99, 体积比)溶液, 混匀, 加入 1 g 氯化钠, 轻轻摇匀, 然后加入 1 g 无水乙酸钠, 轻轻摇匀, 再加入 3 g 无水硫酸镁, 涡旋混匀 3 min, 4000 r/min 离心 5 min。取 5 mL 离心后的上清液于 15 mL 聚丙烯离心管中, 加入 50 mg PSA 和 1 g 无水硫酸镁, 涡旋混匀 3 min, 4000 r/min 离心 5 min, 取 4 mL 上清液于 40 °C 氮气吹干, 用 1 mL 乙腈-水(1:1, 体积比)溶解, 过 0.22 μm 微孔滤膜, 上机检测。

2.2.5 高效液相色谱条件

Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈ 色谱柱

(4.6 mm×250 mm), 5-Micron; 流动相: 乙腈-水, 梯度洗脱, 洗脱程序见表 1; 柱温: 30 ℃; 进样量: 20 μL; 紫外检测波长: 260 nm。

表 1 梯度洗脱程序
Table 1 Program of gradient elution

时间/min	流速/(mL/min)	乙腈/%	水/%
0	0.8	45	55
20	0.8	100	0
24	0.8	100	0
25	0.8	45	55
34	0.8	45	55

3 结果与分析

3.1 提取剂的选择

本试验考察了乙腈、丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷、正己烷 5 种试剂的提取效果, 通过试验发现, 使用乙腈作为提取剂, 各组分的回收率较高, 均达到 80%以上, 提取出的杂质较少; 使用正己烷提取时, 无法提取出除虫脲, 灭幼脲回收率仅有 20%左右; 丙酮提取出的杂质较多, 离心后溶液为微黄色, 上机检测时发现目标峰附近杂峰较多, 在对目标化合物定性和定量时容易产生干扰; 乙酸乙酯和二氯甲烷提取物杂质较少, 但各组分回收率较乙腈提取物低 10%左右, 因此, 本研究选择乙腈作为提取剂。因为此类农药在弱酸性条件下相对稳定^[19], 本研究考察了分别含有 0.0%、0.5%、1.0%、2.0%、3.0% 冰乙酸的乙腈的提取效果, 通过实验发现, 冰乙酸含量为 0%和 0.5%时, 各组分的回收率较冰乙酸含量为 1.0%时稍低, 冰乙酸含量为 1.0%、2.0%、3.0%时, 各组分的回收率并无显著差异, 最终选择含有 1.0%冰乙酸的乙腈作为提取剂。

3.2 样品的提取

在样品提取时加入氯化钠可以提高离子强度, 有利于样品中的水分和提取液充分分离; 加入无水乙酸钠和柠檬酸钠等缓冲盐可使萃取环境处于一个温和的 pH 值下, 确保目标化合物的稳定^[20]。通过空白实验发现, 在样品提取时直接使用未经处理的无水硫酸镁、无水乙酸钠和氯化钠, 在氟虫脲和氟啶脲的色谱峰附近有大量杂质峰, 甚至与目标峰重合, 严重影响氟虫脲和氟啶脲的定性和定量, 在使用前, 应先用乙腈对这 3 种盐进行洗涤。本研究分别考察了氯化钠+无水硫酸镁、无水乙酸钠+无水硫酸镁、无水硫酸镁、氯化钠+无水乙酸钠+无水硫酸镁、柠檬酸钠+

无水硫酸镁、氯化钠+柠檬酸钠+无水硫酸镁几种组合的提取方式, 通过对比目标峰分离度、提取出的杂质、杂质峰对目标峰的影响, 发现氯化钠+无水乙酸钠+无水硫酸镁的组合提取效果最为理想。在提取时, 无水硫酸镁的用量至少应为样品质量的 1~1.2 倍, 因为无水硫酸镁的量不足会导致不能完全除去样品中的水分, 样品与加入的盐结成一块无法分散开, 影响目标化合物的提取。此外, 为尽量避免样品结块, 提高提取效率, 还应注意各试剂的添加顺序, 在称取样品后, 依次加入 1%冰乙酸-乙腈、1 g 氯化钠、1 g 无水乙酸钠、3 g 无水硫酸镁, 每加入一种试剂都要轻轻晃动使其均匀分散开来。

3.3 样品的净化

QuEChERS 方法中常用的净化剂是 PSA, GCB 等。PSA 含有 2 个氨基, 能通过离子交换除去样品中的脂肪酸、酚类碳水化合物以及部分极性色素^[21]; GCB 通常用来除去样品中的色素, 但 GCB 会吸附平面及对称结构的化合物; 考虑到聚酰胺粉在弱酸性条件下也能吸附部分色素, 本试验尝试将聚酰胺粉作为一种脱色剂使用。本研究考察了 1 g 无水硫酸镁+PSA、1 g 无水硫酸镁+PSA+50 mg GCB、1 g 无水硫酸镁+PSA+50 mg 聚酰胺粉 3 种净化方式。考虑到 PSA 的用量过大, 在吸附杂质的同时会吸附部分农药, 考察了不同 PSA 使用量(50、75、100、150 mg)对净化效果的影响。通过试验发现, 加入聚酰胺粉对 7 种组分的回收率及净化效果几乎没有影响; 加入 GCB, 7 种组分的回收率仅为 10%~60%, 无法满足试验要求; 7 种组分的回收率并没有随着 PSA 使用量的变化而出现规律性变化, 且回收率变化范围较小。因此, 本试验采用 1 g 无水硫酸镁+50 mg PSA 来净化样品。7 种组分混合标准溶液的色谱图见图 1, 苹果中添加 7 种苯甲酰胺类杀虫剂的色谱图见图 2。

3.4 线性范围和检出限

分别吸取 0.00、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00 mL 浓度为 10 μg/mL 的混合标准储备液于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈-水(1:1, 体积比)定容至刻度, 配制浓度为 0.0、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 μg/mL 的标准工作溶液, 以各组分的峰面积为纵坐标, 浓度为横坐标, 绘制标准曲线。在样品中添加一定量的混合标准使用液, 按 2.1 项下方法处理后上高效液相色谱仪检测, 按称样量 2.5 g 计, 以 3 倍信噪比(S/N)所对应的浓度计算检出限; 以 10 倍信噪比(S/N)对应的浓度计算定量限, 7 种组分的线性方程、线性范围、相关系数、检出限与定量限见表 2。各组分在 0.0~2.0 μg/mL 浓度范围内具有良好的线性关系, 相关系数大于 0.9995, 检出限为 0.007~0.020 mg/kg, 定量限为 0.02~0.07 mg/kg, 满足待测组分的检测要求。

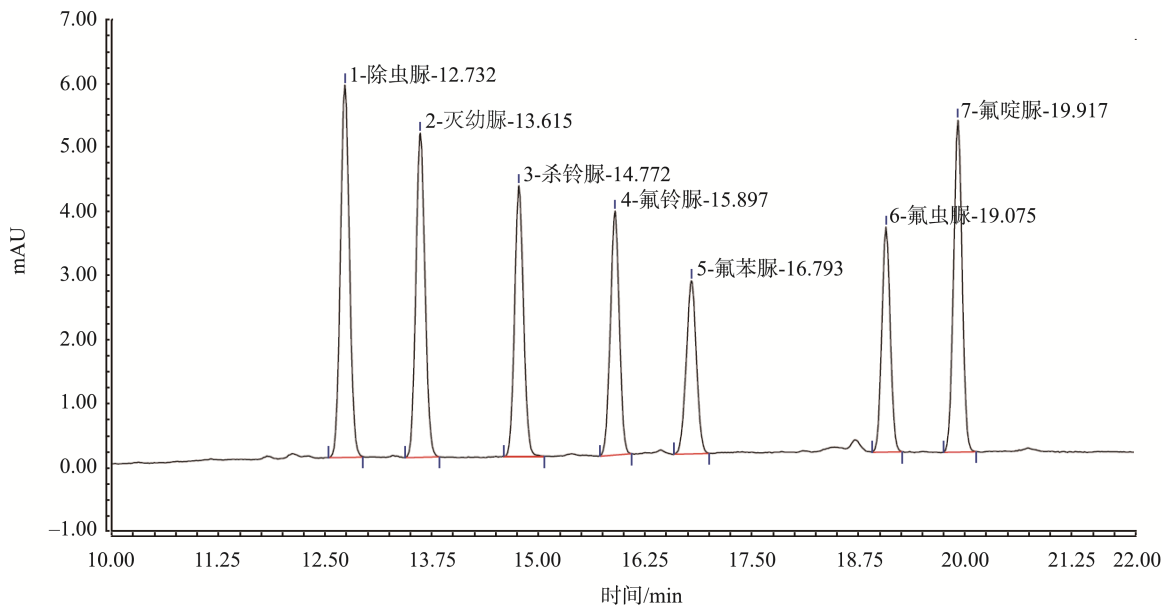


图 1 混合标准溶液(0.5 μg/mL)色谱图
Fig.1 Chromatogram of mixed standard solution (0.5 μg/mL)

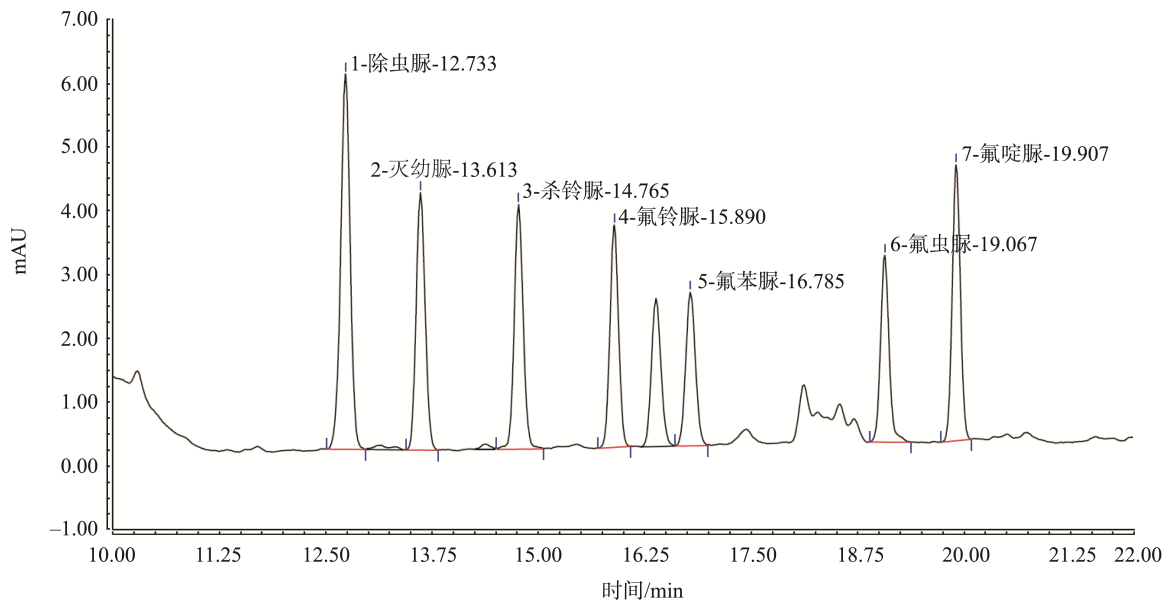


图 2 样品加标(0.5 mg/kg)色谱图
Fig.2 Chromatogram of the spiked samples (0.5 mg/kg)

3.5 加标回收率

准确称取 2.5 g(精确到 0.01 g)已均质的苹果样品于 50 mL 聚丙烯离心管中, 分别加入 25、62.5、125 μL 浓度为 10 μg/mL 的混合标准储备液, 混匀, 制成苯甲酰脲类杀

虫剂含量为分别 0.1、0.25、0.5 mg/kg 3 个浓度水平的加标样品, 每个浓度水平做 6 个平行测定, 按照 2.1 项下方法处理样品后测量, 测量结果见表 3。样品的加标回收率在 81.7%~116.9%之间, 相对标准偏差为 0.10%~1.96%。表明方法的准确度良好。

表 2 线性方程、线性范围、相关系数、检出限及定量限
Table 2 Linear equations, linear ranges, correlation coefficients, detection limits and quantitative limits

组分	线性方程	线性范围/(μg/mL)	相关系数(r)	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
除虫脲	Y=1.430X-0.0154	0.0~2.0	0.9999	0.015	0.05
灭幼脲	Y=1.2608X-0.0124	0.0~2.0	0.9997	0.015	0.05
杀铃脲	Y=1.0283X-0.0169	0.0~2.0	0.9998	0.017	0.06
氟铃脲	Y=0.9928X-0.0256	0.0~2.0	0.9999	0.020	0.07
氟苯脲	Y=0.8184X-0.0248	0.0~2.0	0.9998	0.007	0.02
氟虫脲	Y=0.8146X-0.0158	0.0~2.0	0.9999	0.016	0.06
氟啶脲	Y=1.2682X-0.0289	0.0~2.0	0.9996	0.017	0.06

表 3 样品的加标回收率(n=6)
Table 3 Standard addition recoveries of sample (n=6)

组分	加标浓度/(mg/kg)	回收率范围/%	平均回收率/%	RSD/%
除虫脲	0.10	116.3~117.4	116.9	0.31
	0.25	96.7~97.3	97.0	0.23
	0.50	95.4~96.0	95.7	0.25
灭幼脲	0.10	96.6~97.6	97.2	0.34
	0.25	82.8~83.7	83.3	0.37
	0.50	81.5~81.7	81.7	0.10
杀铃脲	0.10	101.7~105.9	104.2	1.61
	0.25	91.0~92.8	91.8	0.68
	0.50	90.3~94.3	101.7	1.96
氟铃脲	0.10	108.1~109.5	108.7	0.54
	0.25	89.0~91.1	90.6	0.89
	0.50	87.1~87.3	87.2	0.10
氟苯脲	0.10	109.2~112.1	110.7	1.00
	0.25	88.7~90.2	89.4	0.73
	0.50	83.1~83.8	83.4	0.30
氟虫脲	0.10	91.3~95.0	93.2	1.24
	0.25	90.0~93.3	92.2	1.27
	0.50	85.3~87.7	86.4	1.03
氟啶脲	0.10	105.4~106.4	106.0	0.42
	0.25	86.7~88.2	87.7	0.61
	0.50	85.4~87.4	86.8	0.80

4 结 论

本工作建立了 QuEChERS-高效液相色谱法同时测定苹果中除虫脲、灭幼脲、杀铃脲、氟铃脲、氟苯脲、氟虫脲和氟啶脲 7 种苯甲酰胺类农药残留量的方法。通过对提取、净化条件的优化,在最佳条件下,样品的

加标回收率为 81.7%~116.9%,相对标准偏差为 0.10%~1.96%,检出限在 0.007~0.017 mg/kg 范围,定量限在 0.02~0.07 mg/kg 范围。该法简单、快速、高效、准确、可靠,适用于大批苹果中除虫脲、灭幼脲、杀铃脲、氟铃脲、氟苯脲、氟虫脲和氟啶脲 7 种苯甲酰胺类农药残留同时检测。

参考文献

- [1] 武鑫, 王翰云, 安壮壮, 等. ZIF-8@Fe₃O₄ 磁性固相萃取结合高效液相色谱法测定果汁中3种苯甲酰胺类杀虫剂[J]. 分析测试学报, 2020, 39(5): 583–589.
- Wu X, Wang HY, An ZZ, *et al.* Determination of 3 benzoylurea insecticides in fruit juice by high performance liquid chromatography with ZIF-8@Fe₃O₄ based magnetic [J]. J Instr Anal, 2020, 39(5): 583–589.
- [2] 张婷丽, 楼芝英, 胡岗, 等. QuEChERS-HPLC 同时测定蔬果中残留氨基甲酸酯类和苯甲酰胺类农药[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2018, 47(4): 420–427.
- Zhang TL, Lou ZY, Hu G, *et al.* Simultaneous determination of carbamate and benzoylurea pesticides in vegetables and fruits with QuEChERS method [J]. J Shanghai Norm Univ (Nat Sci), 2018, 47(4): 420–427.
- [3] Brutti M, Blasco C, Picó Y. Determination of benzoylurea insecticides in food by pressurized liquid extraction and LC-MS [J]. J Sep Sci, 2010, 33(1): 1–10.
- [4] Nougadère A, Reninger JC, Volatier JL, *et al.* Chronic dietary risk characterization for pesticide residues: A ranking and scoring method integrating agricultural uses and food contamination data [J]. Food Chem Toxicol, 2011, 49: 1484–1510.
- [5] GB 2763–2019 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
- GB 2760–2019 National food safety standard–Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [6] 唐庆强, 李捷, 傅爱华, 等. 高效液相色谱法测定果蔬中多种苯甲酰胺类农药残留[J]. 分析实验室, 2010, 29(5): 269–271.
- Tang QQ, Li J, Fu AH, *et al.* Determination of benzoylurea pesticide insecticides in fruits and vegetables by high performance liquid chromatography [J]. Chin J Anal Lab, 2010, 29(5): 269–271.
- [7] 柳茵, 沈崇钰, 赵增运, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定大豆与玉米中的苯甲酰胺类农药残留[J]. 分析测试学报, 2010, 29(11): 1180–1184.
- Liu H, Shen CY, Zhao ZY, *et al.* Determination of benzoylurea insecticides pesticide in soya and corns by high performance liquid chromatography-mass spectrum [J]. J Instr Anal, 2010, 29(11): 1180–1184.
- [8] 薛芝敏, 付凤富. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定茶汤中7种苯甲酰胺类农药残留[J]. 分析科学学报, 2015, 31(2): 178–182.
- Xue ZM, Fu FF. Simultaneous determination of 7 kinds of benzoylurea insecticides pesticide in tea by high performance liquid chromatography-mass spectrum [J]. J Anal Sci, 2015, 31(2): 178–182.
- [9] 徐秋生, 刘俊, 贺慧琳, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定蔬菜中残留的敌菌灵和苯甲酰胺类杀虫剂[J]. 分析仪器, 2016, 6: 23–28.
- Xu QS, Liu J, He HL, *et al.* Determination of anilazine and benzoylurea insecticides pesticide residues in vegetables by solid extraction and high performance liquid chromatography [J]. Anal Instr, 2016, 6: 23–28.
- [10] Asiabi H, Yamini YS, Alipour M, *et al.* Synthesis and characterization of a novel biocompatible pseudo-hexagonal NaCa-layered double metal hydroxides for smart pH-responsive drug release of dacarbazine and enhanced anticancer activity in malignant melanoma [J]. New J Chem, 2018, 42: 9935–9944.
- [11] 张咏, 陈蕾, 黄晓佳, 等. 磁分散固相微萃取-高效液相色谱联用测定水样和果汁中苯甲酰胺类杀虫剂[J]. 分析化学, 2015, 43(9): 1335–1341.
- Zhang Y, Chen L, Huang XJ, *et al.* Determination of benzoylurea pesticides in water samples and fruit juices by magnetic dispersion solid phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography [J]. Chin J Anal Chem, 2015, 43(9): 1335–1341.
- [12] 张咏, 梅萌, 刘祎, 等. 硼亲和吸附剂的制备及其对苯甲酰胺类农药的萃取性能[J]. 色谱, 2014, 32(9): 981–987.
- Zhang Y, Mei M, Liu Y, *et al.* Preparation of boronate affinity sorbent and its extraction performance for benzoylurea pesticides [J]. Chin J Chromatogr, 2014, 32(9): 981–987.
- [13] 周建科, 杨冬霞, 徐鹏. 微萃取瓶富集-液相色谱法测定苹果醋中苯甲酰胺类农药[J]. 中国酿造, 2011, 227: 164–167.
- Zhou JK, Yang DX, Xu P. Determination of benzoylurea insecticides in apple vinegar by microextraction flask-liquid chromatography [J]. China Brew, 2011, 227: 164–167.
- [14] 周建科, 韩朝家, 唐翠琴, 等. 高效液相色谱法测定白葡萄酒中苯甲酰胺类农药[J]. 食品科学, 2013, 34(10): 169–172.
- Zhou JK, Han CJ, Tang CL, *et al.* Determination of benzoylurea insecticides in white grape juice by high performance liquid chromatography [J]. Food Sci, 2013, 34(10): 169–172.
- [15] 韩笑, 姜喜山, 张莉, 等. 基质固相分散-超高效液相色谱-串联质谱法检测蔬菜中残留的苯甲酰胺类和双酰胺类杀虫剂[J]. 色谱, 2010, 28(4): 341–347.
- Han X, Lou XS, Zhang L, *et al.* Determination of benzoylurea and bishydrazide pesticide residues in vegetables by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with matrix solid phase dispersion [J]. Chin J Chromatogr, 2010, 28(4): 341–347.
- [16] Mei M, Huang XJ, Liao KR, *et al.* Sensitive monitoring of benzoylurea insecticides in water and juice samples treated with multiple monolithic fiber solid-phase microextraction and liquid chromatographic analysis [J]. Anal Chim Acta, 2015, 860: 29–36.
- [17] EN 15662: 2008 Foods of plant origin–Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetone extraction and clean-up by dispersive SPE-QuEChERS method [S].
- [18] Lehotay SJ. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: Collaborative study [J]. J AOAC Int, 2007, 90(2): 485–520.
- [19] 吴延灿, 戚传勇, 操海群, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定香菇中56种农药残留[J]. 农药学报, 2018, (1): 58–66.
- Wu YC, Qi CY, Cao HQ, *et al.* Determination of 56 pesticides in lentinus edodes using QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Pestic Sci, 2018, (1): 58–66.
- [20] 杨丽芬, 杨忠平, 邵林, 等. QuEChERS-高效液相色谱法测定苹果中多菌灵和噻菌灵[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(1): 2257–2262.

Yang LF, Yang ZP, Shao L, *et al.* Determination of carbendazim and probenazole in apple by QuEChERS-high performance liquid chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(1): 2257–2262.

- [21] Rejczak T, Tuzimski T. QuEChERS-based extraction with dispersive solid phase extraction clean-up using PSA and ZrO₂-based sorbents for determination of pesticides in bovine milk samples by HPLC-DAD [J]. Food Chem, 2017, 217: 225–233.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



李 涛, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全检测与研究。

E-mail: 362044512@qq.com