

高效液相色谱-串联质谱法测定植物源食品中特丁硫磷、特丁硫磷砒和特丁硫磷亚砒的残留量

陈泳¹, 何王福¹, 吴俊杰², 徐敦明^{2*}, 胡秋婷¹, 邱伊婷¹, 王瑞龙¹

(1. 漳州海关综合技术服务中心, 漳州 363005; 2. 厦门海关技术中心, 厦门 361013)

摘要: **目的** 建立高效液相色谱-串联质谱法测定植物源食品中特丁硫磷、特丁硫磷砒和特丁硫磷亚砒残留量的分析方法。**方法** 样品采用乙腈或1%乙酸-乙腈提取, 提取液经分散固相萃取净化。以CORTECS C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 2.7 μm)色谱柱分离待测物, 以0.1%乙酸铵甲醇溶液和0.1%甲酸加乙酸铵水溶液为流动相, 梯度洗脱, 流速为0.3 mL/min, 柱温35 °C。目标化合物采用电喷雾正离子电离、多反应监测模式检测, 以基质匹配校准曲线外标法进行定量分析。**结果** 3种化合物的相关系数均大于0.997, 3种化合物的检测定量限均低于0.005 mg/kg。3种化合物在10种基质(柑橘、苹果、大葱、黄瓜、西兰花、菠菜、胡萝卜、花生、大米、茶叶)中3个添加水平(0.005、0.01、0.05 mg/kg)的回收率为79.2%~105%, 相对标准偏差为1.2%~20.1%。**结论** 该方法简便、灵敏、环保, 回收率和精密度好, 适合于植物源食品中特丁硫磷及其氧类似物(砒、亚砒)残留的检测。

关键词: 特丁硫磷; 特丁硫磷砒; 特丁硫磷亚砒; 高效液相色谱-串联质谱法; 植物源食品

Determination of terbufos, terbufos-sulfone and terbufos-sulfoxide residues in plant origin foodstuffs by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

CHEN Yong¹, HE Wang-Fu¹, WU Jun-Jie², XU Dun-Ming^{2*}, HU Qiu-Ting¹,
QIU Yi-Ting¹, WANG Rui-Long¹

(1. *Integrated Technical Service Center, Zhangzhou Customs, Zhangzhou 363005, China;*
2. *Technology Center, Xiamen Customs, Xiamen 361013, China*)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of terbufos, terbufos-sulfone and terbufos-sulfoxide residues in plant-based foods by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The samples were extracted with acetonitrile or acetonitrile containing 1% acetic acid, the extracts were cleaned up by dispersive solid phase extraction, and separated by CORTECS C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 2.7 μm) column using 0.1% ammonium acetate in methanol and 0.1% formate + ammonium acetate as mobile phase at the flow of 0.3 mL/min by gradient elute, and the column temperature was maintained at 35 °C. Target compounds were analyzed by positive electrospray ionization tandem mass spectrometry under multiple reaction monitoring

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC1605400)

Fund: Supported by the National Key R&D Program of China (2019YFC1605400)

*通信作者: 徐敦明, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: Dunmingxu@163.com

*Corresponding author: XU Dun-Ming, Ph.D, Professor, Technical Center, Xiamen Customs, 259 Dongdu Road, Huli District, Xiamen 361013, China. E-mail: Dunmingxu@163.com

mode. Quantification was achieved using matrix-matched standard calibrations as the external standard. **Results** The correlation coefficients of the 3 compounds were all greater than 0.997, and the limits of quantitation were lower than 0.005 mg/kg. Recoveries of 3 compounds in 10 matrixes (mandarin, apple, shallot, cucumber, brocolli, spinach, carrot, peanut, rice and tea) at fortification levels of 0.005, 0.01, 0.05 mg/kg ranged from 79.2% to 105%, and relative standard deviations (RSDs) were 1.2%–20.1%. **Conclusion** This method is simple, sensitive, environmentally friendly, with good recovery and precision, which is suitable for detecting terbufos and its oxidative analogues(-sulfone, -sulfoxide) residues in plant origin foodstuffs.

KEY WORDS: terbufos; terbufos-sulfone; terbufos-sulfoxide; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; plant origin foodstuffs

0 引言

特丁硫磷(terbufos)又叫特丁磷,是一种农用杀虫剂,属剧毒农药,用作土壤处理或拌种。特丁硫磷在土壤中可氧化分解为特丁硫磷砒和特丁硫磷亚砒,毒性与特丁硫磷相似,却更具流动性和持久性^[1]。农业部第199号公告^[2]和第1586号公告^[3]已明确禁止特丁硫磷的销售和使用。GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[4]规定谷物、蔬菜、水果和茶叶等农产品中特丁硫磷的限量为0.01 mg/kg,花生仁中特丁硫磷的限量为0.02 mg/kg,特丁硫磷的残留量以特丁硫磷及其氧类似物(亚砒、砒)之和计,以特丁硫磷表示。

国内现行有效的检测标准中,除了SN/T 3768—2014《出口粮谷中多种有机磷农药残留量测定方法 气相色谱-质谱法》^[5]中特丁硫磷检出限达到0.005 mg/kg,其余标准均无法达到该水平。此外,特丁硫磷亚砒的检测标准在国内尚属空白。

郑向华等^[6]采用气相色谱仪检测食品中特丁硫磷,检出限为0.001 mg/kg。杨秀虹^[7]采用毛细管气相色谱法测定蒲公英药材中的特丁硫磷,定性检出限为0.004 mg/kg。王连珠等^[8]采用液质联用仪分析了蔬菜中66种有机磷农药,特丁硫磷的定量限为0.8 μg/kg。张秋园等^[9]采用气相色谱仪检测蔬菜、水果中特丁硫磷及其氧化物(砒、亚砒)、特丁硫磷砒和特丁硫磷亚砒,检出限为0.013~0.045 mg/kg。刘佳等^[10]采用液相色谱质谱联用仪分析了4种果蔬中特丁硫磷及其氧化物(砒、亚砒),检出限为0.12~0.63 μg/kg。上述报道方法存在以下局限性:(1)检测对象单一,局限于水果和蔬菜;(2)部分方法只检测特丁硫磷;(3)检出限难以达到日本肯定列表的限量标准0.005 mg/kg。本研究以高效液相色谱-质谱联用法为主要检测手段,在刘佳等^[10]方法的基础上进一步优化,选取10种代表性样品,覆盖蔬菜、水果、谷类、坚果、茶叶5大类基质进行检测验证,以期建立适用国家安全标准,同时检测限满足0.005 mg/kg的检测方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1290 series液相色谱仪(美国Agilent公司); Qtrap 5500质谱仪(美国AB公司); T25高速分散机(德国IKA公司); Milli-Q高纯水发生器(美国Millipore公司); Sigma 3-30K高速冷冻离心机(德国Sigma公司); XP205分析天平(感量0.01 mg,瑞士梅特勒公司)。

甲醇、乙腈(色谱纯,德国Merck公司); 甲酸、乙酸、乙酸铵(色谱级,瑞士Fluka公司); QuEChERs提取盐包、QuEChER净化包(中国迪马科技); 有机系滤膜(0.22 μm,美国PALL公司)。

特丁硫磷、特丁硫磷砒、特丁硫磷亚砒农药标准物质(100 μg/mL,农业部环境保护科研监测所),分别吸取适量的上述标准,用乙腈配制成1 μg/mL的混和标准储备液,4℃以下避光保存。用甲醇-水溶液稀释成不同浓度标准工作溶液,现配现用。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

(1)水果、蔬菜、粮谷等样品称取5 g于50 mL离心管中,加入10 mL乙腈,然后加入提取盐包(内含4 g无水硫酸镁、1 g氯化钠、1 g柠檬酸钠以及0.5 g柠檬酸氢二钠),盖上离心管盖,剧烈振荡1 min后于4200 r/min离心5 min。吸取6 mL上清液加到净化管中(内含900 mg无水硫酸镁、150 mg PSA及150 mg C₁₈),涡旋混匀1 min,4200 r/min离心5 min,准确吸取1 mL上清液于10 mL试管中,氮吹至近干,加入1 mL甲醇+水复溶,过微孔滤膜,用于测定。

(2)花生等坚果样品称取5 g于50 mL离心管中,加10 mL水涡旋混匀,静置30 min。加入10 mL乙腈,然后加入提取盐包(内含4 g无水硫酸镁、1 g氯化钠),盖上离心管盖,剧烈振荡1 min后于4200 r/min离心5 min。其他步骤同(1)。

(3)茶叶样品称取1 g于50 mL离心管中,加入10 mL乙腈-醋酸溶液,然后加入提取盐包(内含6 g无水硫酸镁、1.5 g醋酸钠),盖上离心管盖,剧烈振荡1 min后于

4200 r/min 离心 5 min。吸取 8 mL 上清液加到净化管中(内含 1200 mg 无水硫酸镁、400 mg PSA、400 mg C₁₈ 及 200 mg GCB), 涡旋混匀 1 min, 4200 r/min 离心 5 min, 准确吸取 1 mL 上清液于 10 mL 试管中, 氮吹至近干, 加入 1 mL 甲醇+水复溶, 过微孔滤膜, 用于测定。

1.2.2 色谱条件

色谱柱: CORTECS C₁₈ 柱(100 mm×2.1 mm, 2.7 μm), 流动相: 0.1%甲酸-0.1%乙酸铵水溶液(A相)和 0.1%甲酸-甲醇溶液(B相); 梯度洗脱程序: 2.00 min(50% B相)→5.00 min(80% B相)→7.00 min(90% B相)→9.00 min(95% B相)→11.00 min(95% B相)→12.00 min(50% B相)→16.00 min(50% B相); 柱温: 35 °C; 流速: 300 μL/min; 进样量: 10 μL。

1.2.3 质谱条件

采用电喷雾正离子电离, 多反应监测模式测定。主要质谱参数: 电喷雾电压 5500 V; 离子源温度 300 °C; 气帘气压力 30.0 psi; 喷雾气压力 60.0 psi; 辅助加热气压力 20.0 psi, 其余参数详见表 1。

表 1 特丁硫磷及其氧类似物(亚砷、砷)的质谱参数

Table 1 Mass spectrometry acquisition parameters of terbufos and its oxidative analogues(-sulfone, -sulfoxide)

化合物	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	碰撞能量 /eV	去簇电压 /V
特丁硫磷	289.1	103.2	8	18
		232.9*	5	18
特丁硫磷砷	338.0	321.2	15	180
		171.2*	20	180
特丁硫磷亚砷	305.0	187.0	15	70
		243.0*	5	70

注: *为定量离子。

2 结果与分析

2.1 仪器条件优化

现行有效的液相色谱质谱法标准选择的流动相均为水(含 0.05%或 0.1%甲酸)/乙腈, 母离子均为[M+H]⁺, 总体检测限不高, 无法达到 0.005 mg/kg 的水平。本研究参考刘佳等^[10]方法, 选择水(含 0.1%甲酸和 0.1%乙酸铵)/甲醇(含 0.1%乙酸铵)的流动相, 特丁硫磷砷及特丁硫磷亚砷均选择[M+NH₄]⁺母离子, 特丁硫磷仍选用[M+H]⁺。图 1 表明: 采用本研究的流动相条件和母离子, 3 个目标物响应值都有所提升, 特丁硫磷亚砷尤其明显。配合前处理方法优化, 3 个化合物可达到 0.005 mg/kg 的检测限。本研究发现特丁硫磷和特丁硫磷砷对离子源温度敏感。按刘佳等^[10]方法, 采用 650 °C, 重复进标准溶液(0.020 mg/L)10 次, 3 种化合物的精密度为 1.04%~9.92%, 而采用 300 °C 重复上述过程, 精密度为 1.03%~2.90%, 有明显改善。本研究还分析了离子源温度对目标物响应值的影响, 图 2 表明离子源温度对 3 个化合物响应值的影响并不显著, 对特丁硫磷亚砷有轻微影响, 但由于该化合物的灵敏度已经足够高, 本研究选择采用了更稳定的 300 °C。

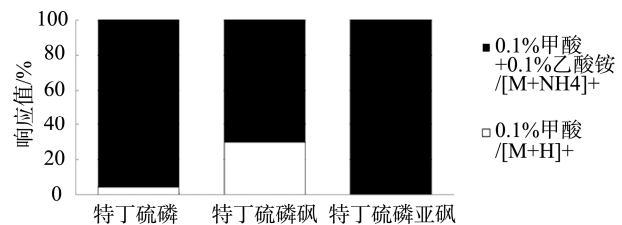


图 1 不同仪器条件下的响应值对比(0.020 mg/L)
Fig.1 Response contrast in different instrument conditions(0.020 mg/L)

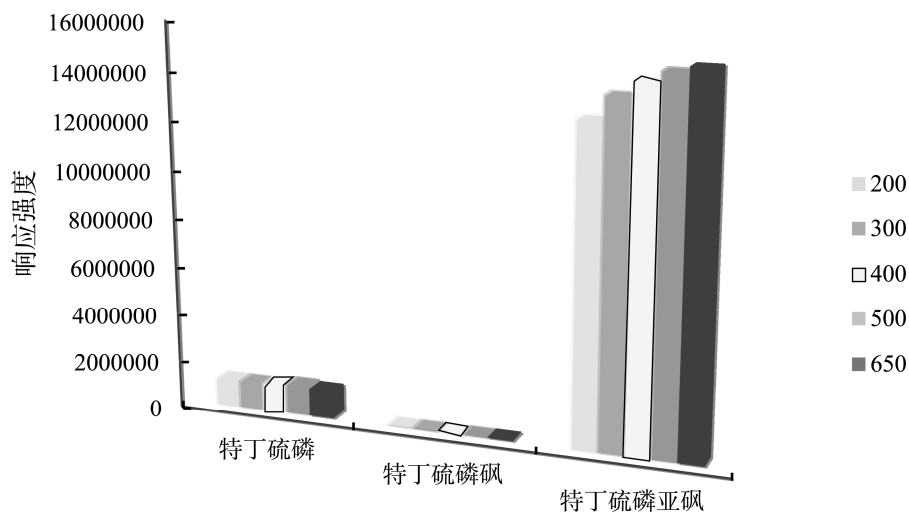


图 2 不同离子源温度下的响应值对比(0.020 mg/L)
Fig.2 Response contrast under different ion source temperatures(0.020 mg/L)

图3为浓度为0.020 mg/L的特丁硫磷、特丁硫磷砒及特丁硫磷亚砒标准溶液的总离子流图。根据测定结果可知,质谱能够对特丁硫磷、特丁硫磷砒和特丁硫磷亚砒进行准确的定性分析,3种农药出峰时间稳定,分别为7.092、4.675和4.644 min,可用于植物源食品的定性定量分析。

配制质量浓度为0.002、0.005、0.010、0.020和0.030 mg/L的基质匹配混合标准溶液,以峰面积对农药的质量浓度($\mu\text{g/L}$)作线性回归,绘制标准曲线,3种化合物的相关系数均大于0.997,方法线性关系好。3种化合物的标准工作溶液曲线参数详见表2。

2.2 前处理方法的优化

2.2.1 提取方法的选择

本研究的前处理方法考虑到普遍适用性,采取在商品化的QuEChERS系列提取管和净化管产品基础上进行优化组合的思路。提取方法选择目前最普及的3种商品化

提取管进行比较:

E1: 含4 g无水硫酸镁、1 g氯化钠;

E2: 含4 g无水硫酸镁、1 g氯化钠、1 g柠檬酸钠以及0.5 g柠檬酸氢二钠;

E3: 含6 g无水硫酸镁、1.5 g醋酸钠。

采用以上3种提取管对胡萝卜、柑橘、大葱、花生、鲜香菇、大米以及茶叶7种样品开展添加回收实验(添加水平:0.005 mg/kg),每种样品做6次平行,净化管暂时采用2.2.2章节的C2产品,考察其平均信噪比。结果如表3所示,每个化合物的最佳提取方案并不尽相同。考虑到特丁硫磷砒在3种化合物中较其他2个化合物灵敏度显著偏低,提取方法最终选择特丁硫磷砒信噪比最高的方案,如表3括号内所示,胡萝卜、柑橘、大葱、鲜香菇、大米等果蔬以及粮谷产品采用E2型提取管,花生等坚果产品采用E1型,茶叶则必须进一步优化。

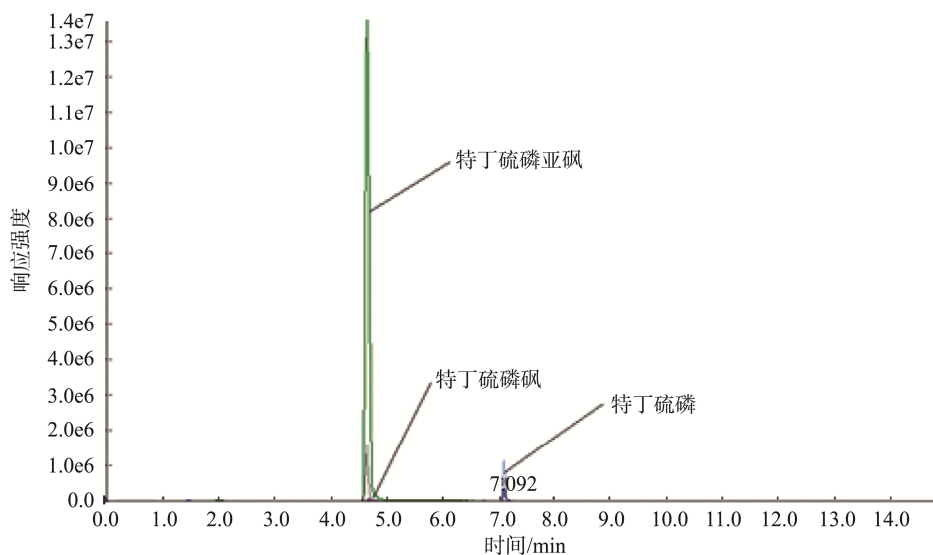


图3 特丁硫磷、特丁硫磷砒及特丁硫磷亚砒标准样品的总离子流图

Fig.3 Total ion chromatogram of terbufos, terbufos-sulfone and terbufos-sulfoxide standard samples

表2 校准曲线参数
Table 2 Calibration curve parameters

名称	回归方程	线性范围 /($\mu\text{g/L}$)	相关系数 r
特丁硫磷	$Y=4.77e^{+004}X+174$	2~30	0.9989
特丁硫磷砒	$Y=678X+65$	2~30	0.9991
特丁硫磷亚砒	$Y=8.11e^{+004}X+72.4$	2~30	0.9977

表3 各种样品的最佳提取方案
Table 3 Optimal case of extractions used in different samples

化合物	胡萝卜	柑橘	大葱	花生	鲜香菇	大米	茶叶
特丁硫磷	E1	E3	E3	E3	E3	E2	E2
特丁硫磷砒	(E2)	(E2)	(E2)	(E1)	(E2)	(E2)	无信号
特丁硫磷亚砒	E1	E2	E2	E3	E2	E1	E1

2.2.2 净化方法的选择

净化方法选择目前最普及的 3 种商品化净化管进行比较:

C1: 含 900 mg 无水硫酸镁、150 mg PSA;

C2: 含 900 mg 无水硫酸镁、150 mg PSA 及 150 mg C₁₈;

C3: 含 1200 mg 无水硫酸镁、400 mg PSA、400 mg C₁₈ 及 200 mg GCB。

胡萝卜、柑橘、大葱、花生、鲜香菇、大米 6 种样品采用 E2 型提取管, 花生、核桃 2 种坚果样品采用 E1 型提取管分别进行添加回收(添加水平: 0.005 mg/kg), 每种样品做 6 次平行, 并分别采用 C1 和 C2 型净化管进行处理, 考察其平均信噪比。最终的提取+净化优化组合如表 4 所示。胡萝卜、柑橘、大葱、鲜香菇、大米等果蔬以及粮谷产品前处理采用 E2 型提取管搭配 C2 型净化管为最优组合, 而花生、核桃 2 种坚果样品采用 E1 提取管搭配 C2 净化管为最佳优化组合。对茶叶采用 E1~E3 搭配 C1~C3 9 种组合考察, 发现只有 E3 搭配 C3 有信号, 平均信噪比为 10.9。因此, 茶叶产品前处理方法的选择结论为: 采用 E3 提取管搭配 C3 净化管为最佳优化组合。

2.3 方法的基质效应

液相色谱质谱法普遍存在基质效应, 进行方法验证时应充分考虑基质效应, 对其做出评估^[11-12]。按以下公式对基质效应进行量化评估: 基质效应(matrix effect, ME, %)=[(基质匹配校准曲线斜率/纯溶剂标准曲线斜率)-1]×100^[13]。当|ME|<20%, 视为弱基质, 无需采取补偿措施; 当20%≤|ME|≤50%, 为中等基质, 当|ME|>50%, 则为强基质, 必须采取措施补偿基质效应^[13-15]。

按照本研究 2.2.1 节进行前处理, 配制基质匹配校准

系列溶液, 以甲醇及纯水溶液(1:1, V:V)配制同浓度的纯溶剂标准系列并制作校准曲线, 按以上公式计算的 ME 结果见表 5。由表 5 可以看出, 3 种化合物在 10 种基质中, 除了大葱和花生样品为中等强度基质外, 其余样品为弱基质。大葱和花生可以采用基质匹配标准溶液进行定量校准以补偿基质效应, 确保定量结果准确, 其余样品可以直接采用纯溶剂标准曲线进行定量校准。

2.4 加标回收实验结果

选择柑橘、苹果、大葱、黄瓜、西兰花、菠菜、胡萝卜、花生、大米和茶叶阴性样品, 以 0.005、0.01 和 0.05 mg/kg 为加标水平进行实验室内部添加回收率实验。添加了 3 种化合物混合标准溶液的样品, 静置 30 min, 每个水平重复 6 次, 结果详见表 6, 回收率为 79.2%~105%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 1.2%~20.1%, 符合农药残留检测要求。

2.5 检出限与定量限

以满意回收率(60%~120%)的最低添加浓度作为检出限, 10 种样品的检出限在 0.00002~0.00192 mg/kg 间, 以 10 倍信噪比(S/N)确定方法定量限, 10 种样品的定量限在 0.00005~0.00459 mg/kg 间。所有基质下, 3 种化合物的检测定量限均低于 0.005 mg/kg 水平, 可以满足 GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[4]以及日本肯定列表对特丁硫磷及其氧类似物(砒、亚砒)的限量要求。与现行有效的相关检测标准以及引言部分所提的文献方法相比较, 本研究方法是唯一覆盖了主要的植物源食品以及 3 种化合物, 同时检测限达到 0.005 mg/kg 的方法。

表 4 各类样品的最佳优化组合

Table 4 Optimal combination in different samples

提取方案	胡萝卜	柑橘	大葱	花生	核桃	鲜香菇	大米	茶叶
E1				C2	C2			
E2	C2	C2	C2			C2	C2	
E3								C3

表 5 3 种化合物在 10 种基质中的基质效应(%)

Table 5 Matrix effect of 3 compounds in 10 matrices (%)

化合物	柑橘	苹果	大葱	黄瓜	西兰花	菠菜	胡萝卜	花生	大米	茶叶
特丁硫磷	17	0	-5	-4	-3	-3	-4	-47	-3	0
特丁硫磷砒	11	4	39	16	15	18	12	0	3	13
特丁硫磷亚砒	8	8	2	4	6	6	5	8	4	8

表6 10种基质中特丁硫磷及其氧类似物的回收率和精密度($n=6$)
Table 6 Recoveries and RSDs of terbufos and its oxidative analogues in 10 matrices($n=6$)

样品	添加量/ (mg/kg)	平均回收率/%			精密度/%		
		特丁硫磷	特丁硫磷砒	特丁硫磷亚砒	特丁硫磷	特丁硫磷砒	特丁硫磷亚砒
柑橘	0.005	88.6	86.3	94.1	6.2	12.3	3.6
	0.01	96.2	89.8	95.3	9.1	14.6	3.2
	0.05	90.8	92.4	99.3	6.9	6.9	5.0
苹果	0.005	93.5	98.1	92.6	9.2	3.6	2.2
	0.01	88.6	93.8	93.2	4.0	5.5	2.0
	0.05	94.8	97.9	97.4	1.8	2.2	3.5
大葱	0.005	91.6	80.5	95.8	3.7	7.4	3.2
	0.01	101	89.3	93.2	9.7	5.0	6.9
	0.05	102	84.2	93.1	6.4	10.7	3.7
黄瓜	0.005	92.7	98.8	98.4	7.1	6.8	2.0
	0.01	98.6	90.6	97.7	7.0	18.3	1.2
	0.05	93.4	91.2	97.0	5.3	7.1	1.8
西兰花	0.005	84.5	87.9	102	4.9	12.6	5.6
	0.01	81.2	89.1	97.4	4.4	11.2	3.0
	0.05	91.4	80.8	96.6	1.2	15.2	2.5
菠菜	0.005	91.6	86.2	95.4	1.6	12.1	3.5
	0.01	92.4	86.9	98.8	1.7	9.5	3.5
	0.05	96.0	88.4	96.7	3.8	11.4	8.2
胡萝卜	0.005	87.7	83.5	93.6	9.2	14.2	1.9
	0.01	83.1	79.2	96.6	5.5	14.6	3.2
	0.05	89.4	81.8	99.8	3.7	6.6	5.0
花生	0.005	88.8	86.2	88.4	12.9	12.9	12.9
	0.01	86.4	86.5	85.7	11.3	11.3	11.3
	0.05	90.1	92.6	92.6	8.0	8.0	8.0
大米	0.005	102	97.2	97.4	8.4	8.4	8.4
	0.01	89.5	84.6	103.4	3.1	11.0	8.0
	0.05	97.6	89.6	101	4.9	8.7	7.0
茶叶	0.005	105	87.8	94.2	10.5	11.6	3.9
	0.01	92.3	90.4	91.8	11.5	20.1	7.2
	0.05	86.2	87.9	102	7.3	14.7	5.4

2.6 实际样品的测定

采用本研究所建立的方法对市售柑橘、苹果、大葱、黄瓜、西兰花、菠菜、胡萝卜、花生、大米和茶叶10种样品进行测定,结果在10种样品中均未检出上述3种农药残留。

3 结论

本研究采用 QuEChERS 前处理结合高效液相串联质谱仪测定植物源食品中特丁硫磷及其氧化物(砒、亚砒)残留。通过对提取方案、净化方案以及仪器条件的优化建立

了分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱测定植物源食品中特丁硫磷及其氧化物(砒、亚砒)残留的分析方法。该方法简便、灵敏、环保,方法中3种化合物在0.005 mg/kg水平取得理想的回收率和精密度,适合于植物源食品中特丁硫磷及其氧类似物(砒、亚砒)残留的检测。

参考文献

- [1] BOWMAN BT, SANS WW. Adsorption, desorption, soil mobility, aqueous persistence and octanol-water partitioning co-efficient of terbufos, terbufos sulfoxide, terbufos sulfone [J]. Environ Sci Health B, 1982, (17): 447-462
- [2] 农业部. 中华人民共和国农业部公告第199号[EB/OL]. [2002-06-05]. http://www.moa.gov.cn/ztlz/ncpxzz/flfg/200709/t20070919_893058.htm. Ministry of Agriculture. Notice of the Ministry of Agriculture of the People's Republic of China No.199 [EB/OL]. [2002-06-05]. http://www.moa.gov.cn/ztlz/ncpxzz/flfg/200709/t20070919_893058.htm.
- [3] 农业部. 中华人民共和国农业部公告第1586号[EB/OL]. [2011-06-15]. http://jiuban.moa.gov.cn/zwlml/tzgg/gg/201107/t20110705_2045813.htm. Ministry of Agriculture. Notice of the Ministry of Agriculture of the People's Republic of China No.1586 [EB/OL]. [2011-06-15]. http://jiuban.moa.gov.cn/zwlml/tzgg/gg/201107/t20110705_2045813.htm.
- [4] GB 2763—2019 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S]. GB 2763—2019 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [5] SN/T 3768—2014 出口粮谷中多种有机磷农药残留量测定方法气相色谱-质谱法[S]. SN/T 3768—2014 Determination of residues of various organophosphorus pesticides in exported grain-Gas chromatography-mass spectrometry [S].
- [6] 郑向华, 方恩华, 庄丽丽, 等. 气相色谱/气质联用分析食品及环境基质中特丁硫磷残留量[J]. 化学分析计量, 2008, 17(6): 32-34. ZHENG XH, FANG EH, ZHUANG LL, *et al.* Determination of terbufos residues in food and environment samples by GC/GC-MS [J]. Chem Anal Mete, 2008, 17(6): 32-34.
- [7] 杨秀虹. 气相色谱法测定蒲公英中有机磷农药残留[J]. 现代食品, 2020, (6): 166-169. YANG XX. Determination of organophosphorus pesticide residues in dandelion by gas chromatography [J]. Mod Food, 2020, (6): 166-169.
- [8] 王连珠, 周昱, 陈泳, 等. QuEChERS 样品前处理-液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中66种有机磷农药残留量方法评估[J]. 色谱, 2012, 30(2): 146-153. WANG LZ, ZHOU Y, CHEN Y, *et al.* Evaluation of QuEChERS methods for the analysis of 66 organophosphorus pesticide residues in vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2012, 30(2): 146-153.
- [9] 张秋园, 林晓旭, 廖洁莹, 等. 气相色谱法测定蔬菜、水果中特丁硫磷和特丁硫磷亚砒残留量[J]. 山东化工, 2016, 45(14): 57-58, 60. ZHANG QY, LIN XX, LIAO JY, *et al.* Determination of terbufos-sulfone and terbufos-sulfoxide in vegetables and fruit by gas chromatography [J]. Shandong Chem Ind, 2016, 45(14): 57-58, 60.
- [10] 刘佳, 蔡涛, 庞宏宇, 等. 高效液相色谱-串联质谱法快速测定果蔬中特丁硫磷、特丁硫磷砒和特丁硫磷亚砒的残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(2): 476-481. LIU J, CAI T, PANG HY, *et al.* Rapid determination of terbufos, terbufos-sulfone and terbufos-sulfoxide residues in vegetables and fruits by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(2): 476-481.
- [11] European Commission (2013) SANCO/12571/2013. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed [EB/OL]. [2014-01-01]. http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/guidance_documents/docs/qualcontrol_en.pdf.
- [12] GONZÁLEZ O, BLANCO ME, IRIARTE G, *et al.* Bioanalytical chromatographic method validation according to current regulations, with a special focus on the non-well defined parameters limit of quantification, robustness and matrix effect [J]. J Chromatogr A, 2014, (1353): 10-25.
- [13] RAJSKI L, LOZANO A, UCLÉS A, *et al.* Multiresidue GC-MS/MS pesticide analysis for evaluation of tea and herbal infusion safety [J]. J Chromatogr A, 2013, (1304): 109.
- [14] LOZANO A, RAJSKI L, UCLÉS S, *et al.* Toxicological evaluation of multi-class pesticide residues in vegetables and associated human health risk study for adults and children [J]. Talanta, 2014, (118): 68.
- [15] 王连珠, 黄小燕, 王登飞, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定甜玉米及毛豆中32种磺酰脲类除草剂残留[J]. 色谱, 2015, 33(5): 501-507. WANG LZ, HUANG XY, WANG DF, *et al.* Determination of 32 sulfonylurea herbicide residues in sweet corns and green soybeans by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2015, 33(5): 501-507.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介

陈泳, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: 958624446@qq.com

徐敦明, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: Dunmingxu@163.com