

超高效液相色谱-飞行时间质谱法快速分析测定 山药中 7 种常见杀菌剂

侯晓慧, 薛科宇*, 田继锋, 宋国华, 魏 珂, 赵婕妤

(许昌市农产品质量安全检测检验中心/许昌市农产品质量安全检测与风险评价重点实验室, 许昌 461000)

摘 要: 目的 建立超高效液相色谱-飞行时间质谱法检测山药中 7 种常见杀菌剂的分析方法。**方法** 样品经乙腈提取, 70 °C 水浴氮吹至近干, 丙酮溶解后, 经超高效液相色谱-飞行时间质谱检测。**结果** 不同温度(50、70 °C)水浴实验结果表明 70 °C 水浴温度符合实验要求。在正离子模式下, 7 种杀菌剂在水-甲醇(均含有 0.01% 甲酸和 5 mmol/L 甲酸铵)流动相中都具有较好的响应; 各化合物在 0.01~0.40 mg/L 范围内线性良好, 相关系数 r 均大于 0.999。3 个浓度水平的加标回收实验的回收率为 70.75%~108.07%, 相对标准偏差为 0.02%~5.01%。

结论 该方法操作简单、分析准确, 满足山药中常见杀菌剂的检测要求。

关键词: 山药; 杀菌剂; 超高效液相色谱-飞行时间质谱法

Rapid determination of 7 kinds of common fungicides residue in Chinese yam by ultra performance liquid chromatography-time of flight mass spectrometry

HOU Xiao-Hui, XUE Ke-Yu*, TIAN Ji-Feng, SONG Guo-Hua, WEI Ke, ZHAO Jie-Yu

(Agricultural Products Quality and Safety Testing and Inspection Center of Xuchang, Xuchang Key Laboratory of Quality and Safety Inspection and Risk Assessment of Agricultural Products, Xuchang 461000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of 7 kinds of common fungicides residues in Chinese yam by ultra performance liquid chromatography-time of flight mass spectrometry (UPLC-TOF-MS). **Methods** The sample was extracted by acetonitrile, then it was blown by nitrogen at 70 °C water bath to nearly dry. The solution was redissolved with acetone and determined by UPLC-TOF-MS. **Results** The experimental results of water bath at different temperatures (50, 70 °C) showed that the temperature of water bath at 70 °C met the experimental requirements. In the positive ion mode, the seven fungicides all responded well in the mobile phase of water-methanol (containing 0.01% formic acid and 5 mmol/L ammonium formate). Each compound had good linearity in the range of 0.01–0.40 mg/L, and the correlation coefficients r were greater than 0.999. The recoveries of the 3 concentration levels of the standard addition recovery experiment were 70.75%–108.07%, and the relative standard deviations were 0.02%–5.01%. **Conclusion** This method is simple and accurate, and can meet the requirement of detecting common fungicides in Chinese yam.

KEY WORDS: Chinese yam; fungicide; ultra performance liquid chromatography-time of flight mass spectrometry

*通信作者: 薛科宇, 硕士, 高级农艺师, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: totxky@163.com

*Corresponding author: XUE Ke-Yu, Master, Senior Agronomist, No.3799, Bayi Road, Xuchang 461000, China. E-mail: totxky@163.com

0 引言

山药作为食、药两用的蔬菜品种之一, 深受人们的喜爱。山药富含淀粉和蛋白质, 可用于煲汤、炒菜等; 同时, 山药还具有补脾健胃、降压利肝、降血脂、降血糖、调节免疫力、延缓衰老等药理作用^[1]。全国各地均有种植山药, 其已成为我国的重要蔬菜作物之一, 也是重要的出口创汇经济作物之一。山药易受炭疽病、斑纹病、根腐病危害影响, 且连作地块发病严重会导致山药产量下降、品质退化。目前, 山药病害主要的防治措施是施用农药。刘永清^[2]在进行山药炭疽病病原鉴定及其药剂筛选研究时发现多菌灵、异菌脉能够有效抑制菌丝生长及孢子的萌发, 甲基硫菌灵能有效抑制芽管的生长。张帅等^[3]进行室内毒力实验, 发现咪鲜胺、苯醚甲环唑、甲基硫菌灵对炭疽病菌有较好的抑制效果, 而啞菌酯效果次之; 田间实验咪鲜胺的防治效果最好。黄婷^[4]采用菌丝抑制法研究不同杀菌剂对山药炭疽病菌的室内抑制效果, 同样也发现苯醚甲环唑能有效抑制菌丝的生长。舒锐等^[5]发现咪鲜胺、腐霉利对山药斑纹病也有明显的防治效果。对于茎腐病菌, 咪鲜胺、多菌灵有较好的抑制作用, 啞菌酯、异菌脉作用次之^[6]。

近年来, 随着生产发展的需要, 用于病害防治的杀菌剂的使用逐渐增多。由于大部分杀菌剂在施用后一段时间内才可以看到明显的防治效果, 在使用过程中往往刻意提高用量至数倍甚至数十倍, 杀菌剂就成了蔬菜生产的重要污染源之一。杀菌剂的污染问题在世界范围内也越来越突出, 已经给人类的生存和发展造成了危害^[7-8]。因此, 对于杀菌剂的研究就十分有必要。

农药残留的分析方法主要有气相色谱法(gas chromatography, GC)、液相色谱法(liquid chromatography, LC)、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)、液相色谱-质谱法(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)和高分辨质谱法(high-resolution mass spectrometry, HRMS)^[9-14]。气相色谱法、液相色谱法定性能力不足, 可能存在假阳性现象; 气相色谱-质谱法、液相色谱-质谱法均采用低分辨质谱, 全扫描模式下的灵敏度较低。并且气相色谱法、液相色谱法、气相色谱-质谱法、液相色谱-串联质谱法的定性分析必须有标准物质进行比对。近年来高分辨质谱法在农药多残留检测方面的发展为以上问题提供了良好的解决途径。液相色谱-飞行时间质谱技术既可以获得化合物的分子离子信息, 又可以在碰撞碎裂后获得丰富的碎片离子信息, 这些精确质量信息, 使其定性确证能力更强^[15-20]。但目前针对山药中杀菌剂残留的分析还鲜有报道。

本研究以山药中常见杀菌剂(啞菌酯、多菌灵、苯醚甲环唑、异菌脉、咪鲜胺、腐霉利、甲基硫菌灵)为研究对象,

用乙腈为提取剂, 应用超高效液相色谱-飞行时间质谱的高分辨性, 建立了同时快速分析山药中 7 种常见杀菌剂的检测方法, 以期对山药中常见杀菌剂的检测提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

啞菌酯、多菌灵、苯醚甲环唑、异菌脉、咪鲜胺、腐霉利、甲基硫菌灵 7 种标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$, 农业部环境保护科研监测所); 乙腈、甲醇、丙酮(色谱纯)、甲酸(分析纯)(美国 Fisher Scientific 公司); 甲酸铵、氯化钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

实验用山药来自于本地超市。

1.2 仪器与设备

T25 匀浆机(德国 IKA 公司); WH-866 涡旋振荡器(太仓市华利达实验设备有限公司); TTL-DCII 型氮吹仪(北京同泰科技发展有限公司); Compact 飞行时间质谱仪(德国布鲁克公司); Cascade An Mk2 超纯水仪(美国 Pall 公司); BS224S 电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司)。

1.3 实验条件

1.3.1 标准储备液配制

分别准确移取每种标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$) 0.8 mL 溶液于 5.00 mL 容量瓶中, 用丙酮稀释定容配制 16.00 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准储备液, 转移到棕色瓶中, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存。

1.3.2 样品前处理

准确称取粉碎后的山药样品 25.0 g 于广口瓶中, 加 50.00 mL 乙腈, 在匀浆机中高速匀浆 1 min 后过滤, 滤液收集到装有 5~7 g 氯化钠的 100 mL 具塞量筒中, 收集滤液 40~50 mL, 盖上塞子, 用涡旋振荡器涡旋 1 min, 在室温下静置, 使乙腈相和水相分层。

从具塞量筒中吸取 10.00 mL 乙腈溶液放入 15 mL 离心管中。水浴氮吹浓缩至近干。加入 2 mL 丙酮, 超声溶解, 转移到 5 mL 容量瓶中定容。取上清液经 0.22 μm 滤膜过滤, 待测。

1.3.3 色谱条件

色谱柱: AcclaimTM RSLC 120 C₁₈ (100 mm $\times$ 2.1 mm, 2.2 μm); 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$; 流动相 A: 水+5 mmol/L 甲酸铵+0.01%甲酸; 流动相 B: 甲醇+5 mmol/L 甲酸铵+0.01%甲酸; 梯度洗脱程序: 0~3 min, 11.0%~39.9% B, 流速 0.20 mL/min; 3~14 min, 39.9%~99.9% B, 流速 0.40 mL/min; 14~16 min, 99.9% B, 流速 0.40~0.48 mL/min; 16~20 min, 99.9% B, 流速 0.48 mL/min; 20.1~23 min, 99.9%~1.0% B, 流速 0.48 mL/min; 进样体积 10 μL 。

1.3.4 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源(electrospray ion source, ESI), 采用正离子模式检测, 毛细管电压 2500 V; 干燥气流量

8.0 L/min, 干燥气温度 200 °C; 喷雾气压力 2.0 Bar; 挡板电压 500 V; 扫描范围 50~1000 m/z; 正离子模式采集; 用 10 mmol/L 甲酸钠校正, 以保证质量数的精准。

2 结果与分析

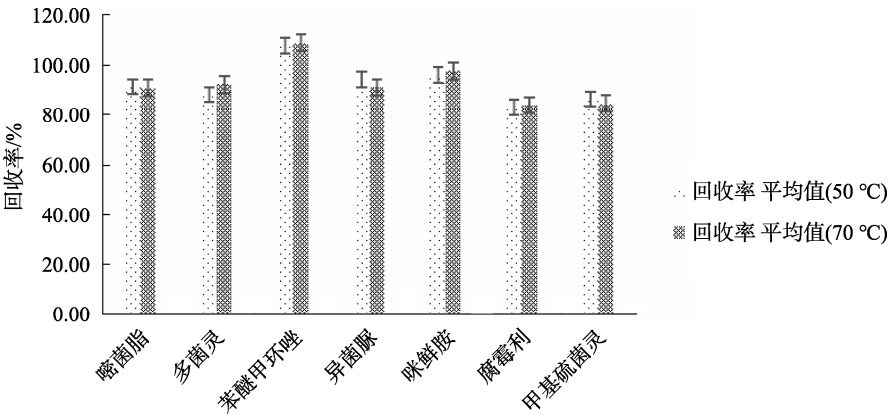
2.1 前处理条件的优化

样品前处理过程中, 提取剂及氮吹温度对结果的影响较大。目前农残检测中多采用乙腈作为提取溶剂。乙腈具有提取效率高、去除脂肪、蛋白质和糖分等杂质效果好和挥发性低等优点, 因而本实验采用乙腈作为提取溶剂。着重观察水浴氮吹温度对实验结果的影响。分别以 50、70 °C 为实验条件, 以 0.10 mg/kg 的添加量做添加

回收实验, 优化前处理过程。结果如图 1 所示, 不同温度对回收率的影响不大。考虑到时间因素, 本实验中选择 70 °C 作为氮吹温度。

2.2 色谱条件的优化

理想的液相色谱流动相中有机相应具有粘度低、与检测器兼容性好、易于得到纯品和低毒性等特征。在大部分液相分析实验中, 流动相中有机相多选择甲醇或乙腈^[19]。本研究中分别以甲醇和乙腈作为有机相, 对 7 种混标进行实验。其中, 嘧菌酯、多菌灵、苯醚甲环唑、咪鲜胺、甲基硫菌灵在两类流动相中均有较好的响应, 但异菌脉和腐霉利在甲醇流动相中有响应、在乙腈流动相中没有响应。因此本实验中有有机流动相为甲醇。



注: 添加量 0.10 mg/kg。

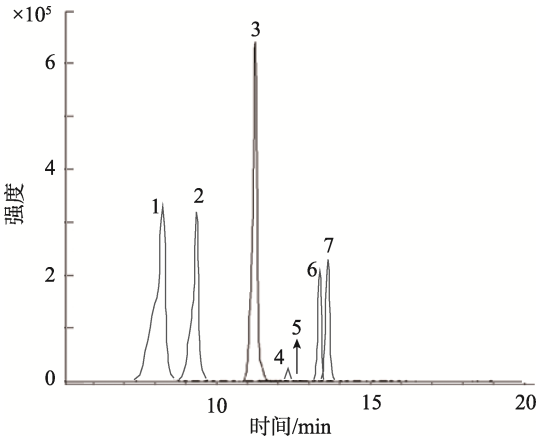
图 1 不同水浴氮吹温度对 7 种杀菌剂回收率的影响(n=6)

Fig.1 Effect of nitrogen blowing temperature in water bath on recovery rates of 7 kinds of fungicides (n=6)

在液相色谱-质谱分析过程中, 信号的强度会因为离子强度变化而改变。在流动相中添加缓冲盐, 可以有效地稳定体系同时提高信号响应强度。实验常用的添加剂为挥发性有机酸和低浓度的盐。挥发酸(如甲酸)浓度不超过 0.1%, 盐(如甲酸铵)浓度小于 10 mmol/L^[21]。参考其他文献资料^[22-24], 本实验中分别以水-甲醇、水-甲醇(均含有 0.01% 甲酸和 5 mmol/L 甲酸铵)作为流动相, 对杀菌剂混标溶液进行质谱分析。结果显示异菌脉、腐霉利的信号强度大大增强。因此, 本实验中选取水-甲醇(均含有 0.01% 甲酸和 5 mmol/L 甲酸铵)作为流动相。

2.3 定性分析

在正离子模式下, 对 7 种杀菌剂进行定性分析。7 种杀菌剂的[M+H]⁺分子离子峰都具有较好的响应, 利用 Compass Isotopepatyern 软件进行同位素丰度比对, 以保证定性分析的准确。结果如图 2 及表 1 所示。



注: 1: 多菌灵; 2: 甲基硫菌灵; 3: 嘧菌酯; 4: 异菌脉; 5: 腐霉利; 6: 咪鲜胺; 7: 苯醚甲环唑。

图 2 山药中 7 种杀菌剂色谱图

Fig.2 Chromatogram of 7 kinds of fungicides in Chinese yam

2.4 定量分析

将 7 种农药的混合标准溶液用空白样品提取液稀释并配制成不同质量浓度的标准溶液(0.01、0.02、0.05、0.10、0.20、0.40 mg/L), 以峰面积(Y)对相应的浓度(X, mg/L)作标准曲线。7 种目标化合物的线性范围、线性方程、相关系数、检出限(limit of detection, LOD)、定量限(limit of quantitation, LOQ)见表 2 所示。7 种杀菌剂在 0.01~

0.40 mg/L 范围内线性良好, 方法灵敏度高。

对阴性山药样品进添加回收实验。按前处理方法进行实验, 每个添加水平做 6 个平行样品, 计算回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。如表 3 所示, 杀菌剂的回收率为 70.75%~108.07%, 相对标准偏差为 0.02%~5.01%。说明该方法回收率高、稳定性好, 满足山药中杀菌剂残留的检测要求。

表 1 山药中 7 种杀菌剂的保留时间以及质谱信息
Table 1 Retention time and MS spectrometer results of 7 kinds of fungicides in Chinese yam

化合物	CAS	化学式	保留时间/min	[M+H] ⁺ 分子离子(m/z)	碎片离子(m/z)
嘧菌酯	131860-33-8	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	11.26	404.1241	372.0979, 344.1030
多菌灵	10605-21-7	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	8.30	192.0768	160.0505
苯醚甲环唑	119446-68-3	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	13.61	406.0720	251.0025
异菌脲	36734-19-7	C ₁₃ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₃	12.62	330.0407	244.9879
咪鲜胺	67747-09-5	C ₁₅ H ₁₆ C ₁₃ N ₃ O ₂	13.14	376.0381	70.0287, 85.0886, 308.0006
腐霉利	32809-16-8	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	12.35	284.0240	256.0290
甲基硫菌灵	23564-05-8	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S ₂	9.39	343.0529	151.0324

表 2 山药中 7 种杀菌剂的线性范围、检出限、定量限以及相关系数
Table 2 Linear ranges, LODs, LOQs, curve coefficients and coefficient of association of 7 kinds of fungicides in Chinese yam

化合物	线性范围/(mg/L)	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)	线性方程	相关系数 r
嘧菌酯	0.01~0.40	0.001	0.002	Y=57459.630447X+406054.058602	0.9994
多菌灵	0.01~0.40	0.001	0.002	Y=63451.748283X+168909.209697	0.9998
苯醚甲环唑	0.01~0.40	0.001	0.002	Y=11200.930974X+58100.367928	0.9994
异菌脲	0.01~0.40	0.005	0.010	Y=549.667602X+1027.01102	0.9995
咪鲜胺	0.01~0.40	0.001	0.002	Y=12850.364312X+37193.846682	0.9994
腐霉利	0.01~0.40	0.005	0.010	Y=1530.155370X+7551.232305	0.9996
甲基硫菌灵	0.01~0.40	0.001	0.002	Y=37214.505730X+224813.639661	0.9994

表 3 山药中 7 种常见杀菌剂的加标回收率和相对标准偏差 (n=6)
Table 3 Addition recoveries and RSDs of 7 kinds of fungicides in Chinese yam (n=6)

化合物	添加量/(mg/kg)	平均回收率/%	相对标准偏差/%
嘧菌酯	0.20	88.77	4.83
	0.10	90.28	2.19
	0.04	84.70	0.02
多菌灵	0.20	90.05	3.98
	0.10	94.57	4.10
	0.04	90.06	1.27
苯醚甲环唑	0.20	97.98	3.40
	0.10	108.07	0.76
	0.04	99.02	3.38

化合物	添加量/(mg/kg)	平均回收率/%	相对标准偏差/%
异菌脲	0.20	93.48	4.16
	0.10	88.82	4.09
	0.04	91.88	3.33
咪鲜胺	0.20	95.00	3.76
	0.10	96.70	3.65
	0.04	97.88	2.37
腐霉利	0.20	87.65	5.01
	0.10	79.98	2.43
	0.04	72.38	1.26
甲基硫菌灵	0.20	82.86	4.14
	0.10	81.66	2.71
	0.04	70.75	2.90

2.5 实际样品的检测

应用本方法对市场购买的 3 份山药样品进行检测。其中 1 份样品有咪鲜胺检出, 含量为 0.24 mg/kg。说明该方法可以用于山药杀菌剂的日常检测。

3 结 论

本研究应用超高效液相色谱-飞行时间质谱技术, 依据飞行时间质谱高效快速、高灵敏度的特点, 建立了山药中常见杀菌剂残留的分析检测方法。该方法操作简便、回收率、重复性和定量限均能满足常规检测的要求, 实现了对山药中 7 种常见杀菌剂的准确分析。运用该方法对市售山药样品检测, 有咪鲜胺检出, 说明该方法可应用于山药中常见杀菌剂的分析检测。

参考文献

- [1] 陈梦雨, 刘伟, 俞桂新, 等. 山药化学成分与药理活性研究进展[J]. 中医药学报, 2020, 48(2): 62–66.
CHEN MY, LIU W, CHOU GX, *et al.* Research progress on chemical constituents and pharmacological activities of *Dioscorea opposita* Thunb [J]. Acta Chin Med Pharmacol, 2020, 48(2): 62–66.
- [2] 刘永清. 山药炭疽病原鉴定及其药剂筛选研究[J]. 安徽农业科学, 2005, 33(12): 2327, 2339.
LIU YQ. Study on the identification and the fungicide screening of the anthracnose pathogen of Chinese yam [J]. J Anhui Agric Sci, 2005, 33(12): 2327, 2339.
- [3] 张帅, 刘颖超, 杨太新. 不同杀菌剂对祁山药炭疽病菌室内毒力及田间药效[J]. 农药, 2013, 52(2): 142–144.
ZHANG S, LIU YC, YANG TX. Toxicity determination and field control effects of different fungicides to yam anthracnose [J]. Agrochemicals, 2013, 52(2): 142–144.
- [4] 黄婷. 瑞昌山药炭疽病菌初步研究及其病毒和线虫病害病原鉴定[D]. 南昌: 江西农业大学, 2015.
HUANG T. Preliminary study on pathogen of Ruichang yam anthracnose and pathogenic identification of the virus and nematode diseases [D]. Nanchang: Jiangxi Agricultural University, 2015.
- [5] 舒锐, 焦健, 姚甜甜, 等. 常用杀菌剂防治山药斑纹病药效试验[J]. 生物灾害科学, 2015, 38(1): 46–48.
SHU R, JIAO J, YAO TT, *et al.* Control efficacy of common fungicides against yam stripe disease [J]. Biol Dis Sci, 2015, 38(1): 46–48.
- [6] 赵志翔, 陈圆, 肖敏, 等. 几种杀菌剂对薯蓣茎腐病菌的室内毒力测定[J]. 湖南农业大学学报, 2013, 39(7): 67–73.
ZHAO ZX, CHEN Y, XIAO M, *et al.* Toxicity of several fungicides to *Dioscorea zingiberensis* [J]. J Hunan Agric Univ, 2013, 39(7): 67–73.
- [7] 宋卫国, 李宝聚, 赵志辉, 等. 杀菌剂安全风险及解决途径[J]. 中国蔬菜, 2008, (9): 1–4.
SONG WG, LI BJ, ZHAO ZH, *et al.* Safety risk and solutions of fungicides [J]. China Veget, 2008, (9): 1–4.
- [8] 许秀敏, 龙朝阳, 黄伟雄, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时快速检测果蔬中 35 种甲氧基丙烯酸酯类和三唑类杀菌剂的残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, (4): 1039–1047.
XU XM, LONG CY, HUANG WX, *et al.* Simultaneous determination for 35 kinds of strobilurin fungicides and triazole fungicide in fruit and vegetable by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, (4): 1039–1047.
- [9] 李彦生, 刘建辉, 段毅宏, 等. 气相色谱-质谱法同时测定三七须根中的 5 种杀菌剂残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(22): 7675–7681.
LI YS, LIU JH, DUAN YH, *et al.* Determination of 5 fungicides residues in fibrous root of *Panax notoginseng* by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(22): 7675–7681.
- [10] 曹叶中, 蔡文. 气相色谱法测定果蔬中百菌清残留的方法优化[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(21): 7935–7941.
CAO YZ, CAI W. Optimization of detection method of chlorothalonil residue in fruits and vegetables by gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(21): 7935–7941.
- [11] 王思威, 刘艳萍, 王潇楠, 等. 高效液相色谱法同时检测荔枝果肉中甲基硫菌灵及其代谢物残留量[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(35): 174–176.
WANG SW, LIU YP, WANG XN, *et al.* Simultaneous determination of thiophanate-methyl and its metabolite residues in pulp of litchi by HPLC method [J]. J Anhui Agric Sci, 2018, 46(35): 174–176.
- [12] 宋利军, 李腾根, 廖秀海, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定水果中 11 种杀菌剂残留量[J]. 中国卫生检验杂志, 2020, 30(9): 1025–1028, 1032.
SONG LJ, LI TG, LIAO XH, *et al.* Simultaneous determination of 11 fungicide residues in fruits by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2020, 30(9): 1025–1028, 1032.
- [13] 雷汝清, 牛宇敏, 郭巧珍, 等. 超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱法非靶向筛查西红柿中三唑类杀菌剂[J]. 色谱, 2020, 38(7): 805–816.
LEI RQ, NIU YM, GUO QZ, *et al.* Non-targeted screening of triazole fungicides in tomatoes by ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole-time of flight mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2020, 38(7): 805–816.
- [14] 刘永强, 李凯, 许文娟, 等. 超高效液相色谱-四极杆/飞行时间质谱法快速筛查辣椒粉中 27 种农药残留[J]. 色谱, 2016, 34(11): 1055–1062.
LIU YQ, LI K, XU WJ, *et al.* Rapid screening of 27 pesticide residues in chili powder by ultra performance liquid chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2016, 34(11): 1055–1062.
- [15] HUANG YS, SHI T, LUO X, *et al.* Determination of multi-pesticide residues in green tea with a modified QuEChERS protocol coupled to HPLC-MS/MS [J]. Food Chem, 2019, 275: 255–264.
- [16] XU X, XU XY, HAN M, *et al.* Development of a modified QuEChERS method based on magnetic multiwalled carbon nanotubes for the simultaneous determination of veterinary drugs, pesticides and mycotoxins in eggs by UPLC-MS/MS [J]. Food Chem, 2019, 276: 419–426.
- [17] FACORRO R, LLOMPART M, DAGNAC T. Combined (d)SPE-QuEChERS extraction of mycotoxins in mixed feed rations and analysis by high performance liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry [J]. Toxins, 2020, 12(3). DOI:10.3390/toxins12030206
- [18] 彭兴, 赵志远, 康健, 等. LC-TOF/MS 无标准品定性筛查水果蔬菜中 210 种农药残留[J]. 分析实验室, 2014, 33(3): 282–291.
PENG X, ZHAO ZY, KANG J, *et al.* Screening 210 pesticides without reference standards in fruits and vegetables by liquid chromatography

- coupled time-of-flight mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Lab*, 2014, 33(3): 282–291.
- [19] SIVAPERUMAL P, ANAND P, RIDDHI L. Rapid determination of pesticide residues in fruits and vegetables, using ultra-high-performance liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2015, 168: 356–365.
- [20] 陶凌云. 固相萃取-气相色谱质谱法同时测定水果蔬菜中 13 种三唑类杀菌剂[J]. *中国预防医学杂志*, 2017, 27(23): 3385–3387, 3405.
TAO LY. Simultaneous determination of 13 triazole fungicides in fruit and vegetables by solid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2017, 27(23): 3385–3387, 3405.
- [21] 魏畅, 傅红, 郑俊超, 等. QuEChERS-液质联用同步检测蘑菇中多菌灵等 3 种杀菌剂残留[J]. *中国食品学报*, 2016, 16(11): 189–195.
WEI C, FU H, ZHENG JC, *et al*. Simultaneous determination of carbendazim and two other residues in mushrooms by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2016, 16(11): 189–195.
- [22] 储大可. 植物性食品中农药残留的高通量检测技术研究与应用[D]. 广州: 广东药学院, 2015.
CHU DK. Studies and application of high-throughput detection technologies of pesticide residues in foods of plant origin [D]. Guzhou: Guangdong Pharmaceutical University, 2015.
- [23] 徐小民, 何华丽, 吕美玲, 等. 液质联用法测定桃中三种杀菌剂的含量分布[J]. *食品安全质量检测学报*, 2013, 4(1): 94–98.
XU XM, HE HL, LV ML, *et al*. Distribution of three fungicides in peaches determined by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, 4(1): 94–98.
- [24] 夏潇潇. 叶菜中多残留农药的超声强化萃取-LC/MS/MS 检测方法研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2008.
XIA XX. Determination of multi residue pesticides in leafy vegetables by ultrasonic enhanced extraction LC/MS/MS [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2008.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介



侯晓慧, 硕士, 农艺师, 主要研究方向为农产品质量安全。
E-mail: houxiaohui2017@126.com



薛科宇, 硕士, 高级农艺师, 主要研究方向为农产品质量安全。
E-mail: totxky@163.com