

比较 3 种不同前处理方法结合高分辨质谱测定姜中农药残留的效果

韩 梅*, 郭灵安, 焦 颖, 邱世婷, 贺光云, 李 莹, 覃蜀迪

[四川省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(成都), 成都 610066]

摘 要: 目的 采用超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法测定姜中农药残留, 对比 3 种不同前处理方法对测定结果的影响。**方法** 分别从基质效应、净化效果、回收率和定量限等方面考察未净化法、QuEChERS 前处理法、氨基柱固相萃取法(solid-phase extraction, SPE)3 种不同前处理方法的提取效果。**结果** 经未净化法、QuEChERS 法和 SPE 法处理后, 在姜中表现为无基质效应的农药占比分别为 0%、4%、21.6%。SPE 法具有较好的净化效果, 基质效应小, 但操作较繁琐费,且一部分农药回收率低于 70%。未净化法和 QuEChERS 方法简单高效, 适用于大批量样品进行检测, 同时能保证大多数农药回收率在 70%~120%之间。**结论** 3 种前处理方法各有优势, 在检测分析中, 可根据不同需要选择前处理方法。

关键词: 农药残留; 姜; 未净化法; QuEChERS; 固相萃取法; 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法

Comparison of the effects of 3 kinds of different pretreatment methods combined with high-resolution mass spectrometry applied to the determination of pesticide residues in ginger

HAN Mei*, GUO Ling-An, JIAO Ying, QIU Shi-Ting, HE Guang-Yun, LI Ying, QING Shu-Di

[Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-products, Sichuan Academy of Agricultural Sciences/Laboratory of Risk Assessment for Agricultural Product (Chengdu), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Chengdu 610066, China]

ABSTRACT: Objective To determine the pesticide residues in ginger by ultra performance liquid chromatography-quadrupole/orbitrap high-resolution mass spectrometry, and compare the effects of 3 kinds of different pretreatment methods on the determination results. **Methods** The extraction effects of 3 kinds of different pretreatment methods, namely the unpurification method, QuEChERS pretreatment method, and solid-phase extraction (SPE), were investigated from the aspects of matrix effect, purification effect, recovery rate and quantification limit. **Results** The proportions of pesticides which showed no matrix effect in ginger by the method of unpurification, QuEChERS and SPE were 0%, 4% and 21.6% respectively. SPE method had good purification effect, and the matrix effect was small, but the operation was more complicated, and the recovery rate of some pesticides was less than 70%. The methods of unpurification and QuEChERS were simple and efficient, and they

基金项目: 国家蔬菜产品质量安全风险评估项目(GJFP2019009)

Fund: Supported by the National vegetable Product Quality and Safety Risk Assessment Project (GJFP2019009)

*通信作者: 韩梅, 副研究员, 主要研究方向为农产品风险评估。E-mail: 1005198826@qq.com

*Corresponding author: HAN Mei, Associate Professor, Center of Analysis and Testing, Sichuan Academy of Agricultural Sciences, Chengdu 610066, China. E-mail: 1005198826@qq.com

were suitable for large-scale samples detection, and could ensure that the recoveries of most pesticide were between 70% and 120%. **Conclusion** The 3 kinds of pre-treatment methods have their own advantages. In the detection and analysis, the pretreatment methods can be selected according to different needs.

KEY WORDS: pesticide residues; ginger; method of unpurification; QuEChERS; solid phase extraction; ultra performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry

0 引言

姜是一年生栽培的根茎类蔬菜,除含有蛋白质、糖类、粗脂肪和无机盐外,还含有姜酮、姜酚和姜醇等芳香成分^[1],是人们日常生活中不可或缺的调味品和食品。姜在种植过程中易受到病虫害的威胁^[2],需要施用农药防治,不合理的施用会导致农药残留。我国颁布的 GB 2763-2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》标准规定了姜中9种农药最大残留限量,限量范围为0.05~2 mg/kg,而国外如日本“肯定列表制度”中规定了姜中多达299种农药的残留限量,限量范围为0.001~400 mg/kg^[3]。

我国在用农药有800多种,农药的多样性与复杂性以及样品基质的复杂性使其样品前处理方法成为分析关键^[4-5]。农药残留的前处理方法主要有加速溶剂萃取法^[6]、凝胶渗透色谱法^[7]、固相萃取法^[8]和 QuEChERS^[9]等,其中固相萃取法和 QuEChERS 前处理方法最常用,QuEChERS 方法因其操作快速简单、安全高效等特点而被广泛应用在农药残留分析中。姜中的农药残留检测方法主要有气相色谱法(gas chromatography, GC)^[10]、气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[11-13]、液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)^[3]、超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)^[1]等。姜中所含的大量的姜辣素等芳香性成分,对气相色谱仪、气相色谱-质谱联用仪会产生严重的基质干扰,影响定性定量结果;三重四极杆质谱分辨率和质量准确度较低,会受基质背景干扰的影响导致离子对比比例变化从而导致定性不准确^[14];而静电场轨道阱高分辨质谱(orbitrap mass spectrometry)的抗基质干扰能力强,具有分辨率高,灵敏度高等特点,且不受化合物数量的限制,能在较短的时间内对多种目标物进行快速筛查和确证分析。因此四极杆静电场轨道阱高分辨质谱技术越来越多的运用在农药残留检测领域^[15-19],发挥着其重要的作用。

本研究以超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱为检测手段,通过对净化效果、基质效应、回收率和定量限等方面进行考察,对比了未净化、QuEChERS 和氨基柱固相萃取3种不同前处理方法在姜中农药残留检测分析中的适用性,以期对进一步深化姜中农药残留的检测

研究提供一定的借鉴意义。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

DionexUltiMate 3000 超高效液相色谱仪、Thermo Q Exactive Focus 四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); JY2002 电子天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司); Multi Reax EU 多管涡旋仪(德国海道夫公司); HY-5A 回旋振荡器(国华电器有限公司); RV 10 旋转蒸发仪(德国 IKA 公司); Neofuge 18R 台式高速冷冻离心机(上海力申科学仪器有限公司)。

125 种农药标准品[纯度大于 97%,德国 Dr Ehrenstorfer 公司及农业部环境保护科研监测所(天津)];乙腈、甲醇、甲苯、甲酸(色谱纯,德国 Merck 公司); 甲酸铵(色谱纯)、无水硫酸镁(分析纯)(上海安谱实验科技股份有限公司); 氯化钠(分析纯,成都市科隆化学有限公司); 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(primary-secondary amine, PSA)、十八烷基键合硅胶(C₁₈)(上海安谱实验科技股份有限公司); 柠檬酸钠(分析纯,西陇科学股份有限公司); 柠檬酸氢二钠(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 氨基固相萃取柱(500 mg/6 mL, 天津博纳艾杰尔科技有限公司); AccucoreAQ 柱(150 mm×2.1 mm, 2.6 μm, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 实验用水为娃哈哈饮用纯净水。

姜样均来自于四川省市场购买样品。

1.2 标准溶液的配制

准确称取 50 mg 标准品于 50 mL 容量瓶中,用甲醇或丙酮定容至刻度线,配制成 1000 mg/L 的标准储备液。混合标准溶液的配制:量取适量各农药单标储备溶液,用甲醇定容,配制 125 种农药的混合标准溶液。标准溶液 4℃避光贮存。

1.3 前处理方法

1.3.1 未净化法

准确称取 10 g 样品于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 乙腈,4 g 硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠,加盖迅速摇匀,振荡提取 2 min, 8000 r/min 离心 5 min, 取上清液 1 mL 加入 1 mL 甲醇-水(1:1, V:V)混匀后过膜上机分析。

1.3.2 QuEChERS 法

准确称取 10 g 样品于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 乙腈, 同时加入 4 g 硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠, 加盖迅速摇匀, 振荡提取 2 min, 8000 r/min 离心 5 min。取上清液, 待净化。

取 6 mL 上清液移入含 900 mg MgSO₄、300 mg PSA、300 mg C₁₈ 吸附剂的 10 mL 离心管中, 迅速涡旋混匀 2 min, 以 8000 r/min 离心 5 min, 取上清液 1 mL 加入 1 mL 甲醇-水(1:1, V:V)混匀后过膜上机分析。

1.3.3 氨基柱固相萃取法

准确称取 20 g 样品于烧杯中, 加入 40 mL 乙腈, 高速匀浆 2 min, 抽滤, 滤液收集于盛有 6~7 g 氯化钠的 50 mL 具塞比色管中, 振摇 1 min, 静置分层, 取上清液, 待净化。

氨基柱先用 5 mL 乙腈-甲苯(3:1, V:V)预淋洗, 然后将 10 mL 上清液分 2 次加入柱内, 用 25 mL 乙腈-甲苯(3:1, V:V)溶液分 5 次淋洗, 收集所有流出物, 40 °C、80 r/min 旋转浓缩至近干。用甲醇-水(1:1, V:V)溶液定容至 2 mL, 混匀后过膜上机分析。

1.4 色谱条件

色谱柱: AccucoreQ 柱(150 mm×2.1 mm, 2.6 μm); 柱温: 30 °C; 流动相: A 为 5 mmol/L 甲酸铵水溶液(含 0.1% 甲酸, V:V), 流动相: B 为 5 mmol/L 甲酸铵甲醇溶液(含 0.1% 甲酸, V:V), 梯度洗脱, 流速 0.4 mL/min。梯度洗脱程序见表 1; 进样量: 10 μL。

表 1 UPLC 洗脱程序
Table 1 UPLC elution procedure

时间/min	A/%	B/%
0	100	0
4	80	20
5.5	60	40
10.5	0	100
12.9	0	100
15	100	0
20	100	0

1.5 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源(electrospray ion source, ESI), 辅助加热温度: 400 °C; 扫描模式为: Full MS /ddMS², 正离子扫描; 喷雾电压: 3000 V; 扫描范围: *m/z* 100~1000; 鞘气压力: 40 psi, 辅助气压力: 10 arb; 一级质谱全扫描分辨率为 70000, 二级质谱分辨率为 17500, 碰撞能量为 20、40、60 eV; 离子传输温度: 350 °C; 其他信息见表 2。

2 结果与分析

2.1 农药品种的筛选

通过对生姜基地的调研, 本研究选用了调研中农户为防治生姜病虫害使用的农药, 如多菌灵、棉隆和苦参碱等, 同时选用了姜中的禁用农药如毒死蜱、克百威等以及适用于液相色谱质谱检测的共计 125 种农药作为研究对象。

2.2 质谱条件的优化

利用 TraceFinder 软件建立筛查数据库, 主要包含化合物名称、保留时间、精确分子量、同位素峰比和碎片离子等信息。通过保留时间、精确分子量进行初步定性, 在通过碎片离子和同位素峰形匹配度对该化合物进一步确认。以农药 3-羟基克百威为例, 采用 Full MS /ddMS² 扫描, 图 1a 为总离子流图; 图 1b 为 5 mg/kg 质量数偏差范围内获得的 3-羟基克百威的提取离子色谱图, 该农药保留时间为 6.75min; 而后对该目标物的精确碎片离子和同位素峰进行分析。图 1c 则为该目标物在质量数为 238.10738 下所触发的 ddMS² 扫描, 其在 20、40、60eV 的 3 个碰撞能量碰撞下的二级质谱图, 从而加和得到该农药丰富的精确二级质谱碎片离子(163.07527, 107.04910 和 135.08035)。图 1d 为该目标物的母离子精确质量数(238.10738)及其同位素峰(239.11074 和 240.11163)。采用 Full MS /ddMS² 扫描, 以母离子、保留时间、碎片离子和同位素峰形匹配度定性, 精确母离子定量, 可避免假阳性样品的出现, 达到定性和定量的目的。

2.3 提取溶剂及部分净化方式的选择

由于本研究所选择的农药的种类多, 极性相差较大, 且姜样品的基质复杂, 共萃取杂质相对较多, 因此选择较为广泛的乙腈作为实验的提取溶剂、氯化钠盐析。净化方式参照文献^[19]方法。

2.4 不同前处理方法净化效果比较

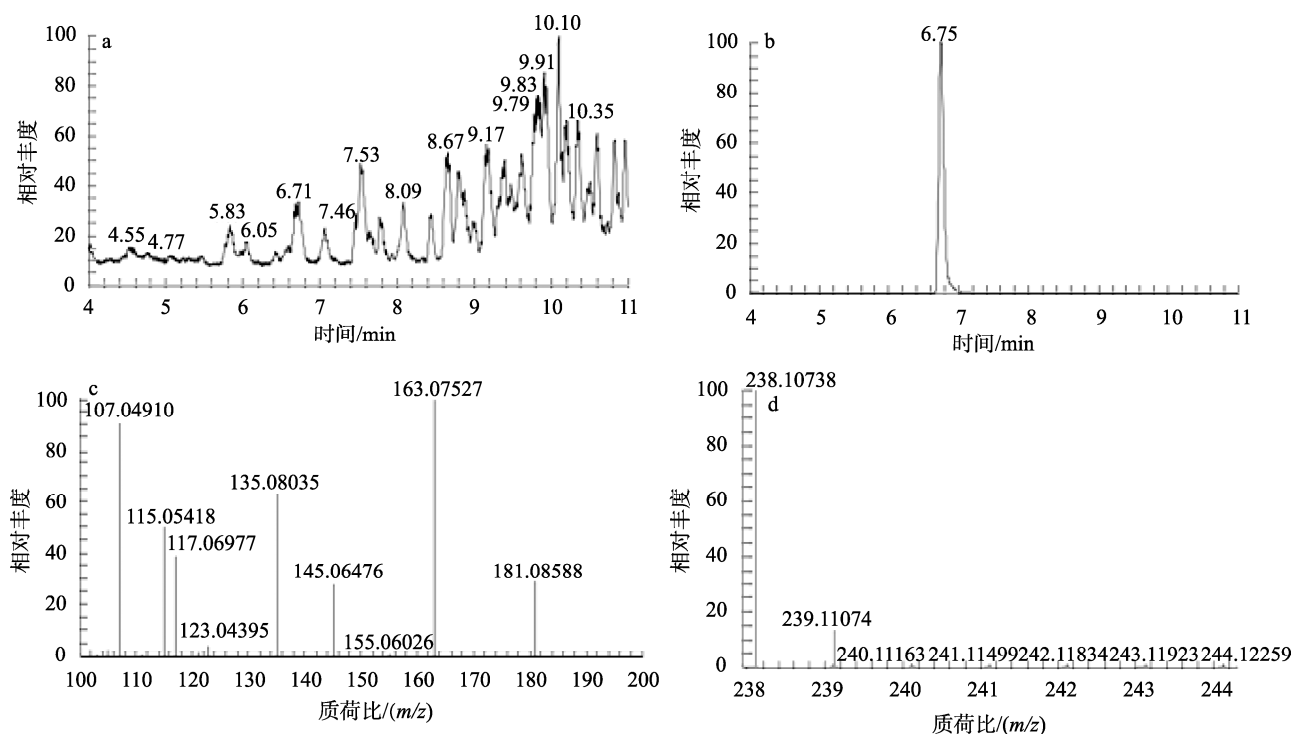
本研究采用 3 种不同前处理方法对空白姜进行处理。因为姜基质的复杂性, 得到的提取液含有较多的杂质。首先比较样品提取液颜色的深浅, 未净化法的样品提取液的颜色最深, SPE 法最浅, 表明 SPE 法的提取液中色素含量相对较少; 其次比较 0~5 min 区域内的总离子流图的基线噪音得出: 未净化法基线噪音最高, QuEChERS 前处理方法次之, SPE 法最低; 表明未净化法中干扰物质含量较多, 而 SPE 法的干扰物相对较少。

通过考察其在前处理方法得到的空白姜提取液中提取目标物的离子色谱图, 分析基质对目标物的干扰。比如, 3-羟基克百威的出峰时间为 6.75 min(见图 1), 从图 2

可以看出,未净化法(图 2a)在 6~8 min 的 3-羟基克百威的出峰时间段有一个较强的干扰峰, QuEChERS 前处理方法(图 2b)干扰峰很小, SPE 法(图 2c)几乎无干扰。图 3 是 3 种不同前处理方法时空白姜样品提取液的总离子流图,从图 3 中可以看出,3 种不同方法在姜基质干扰物的去除方面没有太明显的差异;但在 11~15 min 的时间段内, SPE 法得到的提取液相对干净,未净化法的杂质干扰严重。

基质干扰物在离子源、透镜处的累积会污染仪器、缩短仪器的维护周期、影响质谱响应,使整个研究过程的成本增大、效率降低。从基线噪音以及基质对目标物的影响来看, QuEChERS 方法的净化效果虽不如氨基柱固相萃取柱法,

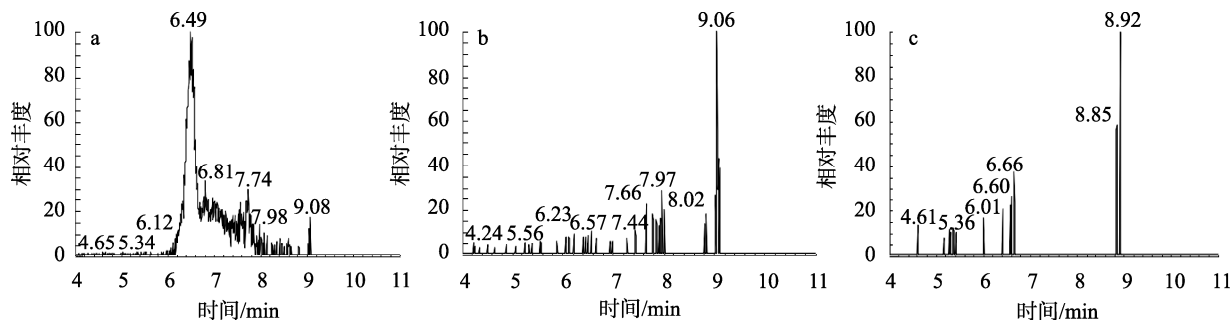
但其对姜样品的净化效果也能满足要求。QuEChERS 方法中所用 PSA 材料的硅胶表面键合乙二胺-N-丙基,能吸附样品提取液中的极性化合物,可有效的去除样品基质中的有机酸、色素、蛋白质以及糖等极性物质,具有良好的净化作用。对于基质复杂的样品姜等采用 PSA 能够除去部分强极性杂质,从而减少对仪器的灵敏度以及仪器维护工作的影响。同时加入净化剂 C_{18} 能够对 PSA 不吸附油脂以及弱极性杂质的缺点进行弥补,使净化效果更为充分^[14]。QuEChERS 方法具有灵活性,可根据样品的特点以及不同基质成分的含量来进行对净化剂的种类和用量做出改变,从而达到更有效的净化作用。



注: a: 总离子流图; b: 3-羟基克百威的提取离子流谱图; c: 3-羟基克百威在 $ddMS^2$ 模式下的二级质谱图; d: 3-羟基克百威的母离子质量数和同位素峰。

图 1 3-羟基克百威的色谱和质谱图

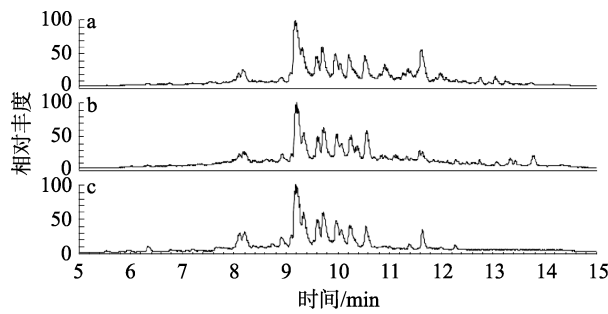
Fig.1 Chromatography and mass spectrometry of carbofuran-3-hydroxy



注: a: 未净化法; b: QuEChERS 前处理方法; c: 氨基柱固相萃取法。

图 2 不同前处理方法下空白姜样品中 3-羟基克百威的提取离子色谱图

Fig.2 Extracted ion chromatogram of carbofuran-3-hydroxy in blank ginger sample after different sample treatment methods



注: a: 未净化法; b: QuEChERS 前处理方法; c: 氨基柱固相萃取法。
图 3 不同前处理方法时姜提取液的总离子流图
Fig.3 Total ion chromatogram of ginger extracts using different sample treatment methods

2.5 基质效应

基质效应的存在影响结果的准确性和重现性^[20]。姜的基质较为复杂,易产生基质效应给分析结果造成影响。有文献^[21]报道,在同一前处理方法和仪器条件下,相比于其他蔬菜,氨基甲酸酯类农药在姜的基质效应最强。

本研究以农药在基质中的信号峰面积与在溶剂标准溶液中的信号峰面积比值计算基质效应,若在 85%~115%之间则认为没有基质效应^[22]。研究发现,未净化法的处理结果中,100%的实验农药出现了基质抑制效应;QuEChERS 前处理方法中 96%的农药出现了基质抑制效应,

4%的农药没有基质效应;氨基柱固相柱法中 78.4%的农药出现了基质抑制效应,21.6%的农药没有基质效应。所选农药在姜中主要呈现为基质抑制效应,无基质增强效应。因此本研究采用空白姜基质匹配标准溶液外标法定量,保证回收率数据的准确性。

2.6 回收率、精密度和定量限

应用 3 种不同前处理方法在姜空白基质中对 125 种农药进行回收率实验,添加水平为 40 μg/kg,重复实验 6 次,结果表明,未净化法时,除特丁硫磷、四螨嗪、氟虫脲、丁醚脲 4 种农药回收率小于 70%外,其余回收率在 73.3%~116.6%之间。QuEChERS 法时,除上述 4 种外,还有多杀菌素 D、甲氧菊酯、螺螨酯共计 7 种农药回收率小于 70%,其余回收率在 70.3%~117.8%之间。SPE 法时,有 74 种农药的回收率小于 70%,其中没有回收的有 11 种,其余 40 种回收在 71.2%~110.8%之间,原因可能是姜中的部分农药在氨基柱上保留太强,不能被充分的洗脱出来。以 10 倍信噪比(S/N=10)得出定量限(limit of quantitation, LOQ),3 种前处理方法结合高分辨质谱的农药的 LOQ 在 0.01~5.13 μg/kg 之间,大部分农药小于 1 μg/kg,方法灵敏度高。其中相对标准偏差在 0.1%~15.7%,结果见表 2。其中未净化法和 QuEChERS 法能够满足姜中农药残留定性定量检测的要求。

表 2 125 种农药的色谱和质谱信息以及 3 种不同前处理条件下的回收率、相对标准偏差以及定量限
Table 2 Chromatographic and mass spectrometric parameters of 125 pesticides and recoveries, relative standard deviations and limits of quantitation of the 125 pesticides obtained with the 3 different treatment methods

化合物	分子式	保留时间/min	未净化法		QuEChERS 法		氨基固相萃取法	
			回收率(相对标准偏差)/%	定量限/(μg/kg)	回收率(相对标准偏差)/%	定量限/(μg/kg)	回收率(相对标准偏差)/%	定量限/(μg/kg)
沙蚕毒素	C ₅ H ₁₂ NS ₂	1.88	81.7(8.3)	3.68	86.5(3.9)	3.57	66.6(2.2)	0.12
甲胺磷	C ₂ H ₈ NO ₂ PS	2.00	116.6(7.4)	2.00	104.6(4.9)	2.20	83.7(0.9)	1.59
乙酰甲胺磷	C ₄ H ₁₀ NO ₃ PS	2.76	76.9(4.4)	1.57	82.9(2.0)	1.42	94.6(3.1)	0.04
杀虫环	C ₅ H ₁₁ NS ₃	2.93	91.3(3.7)	2.33	75.4(2.2)	2.50	91.5(6.4)	0.21
氧化乐果	C ₅ H ₁₂ NO ₄ PS	3.39	92.5(1.8)	0.31	104.6(1.6)	0.22	76.4(2.9)	0.01
苦参碱	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O	3.63	75.7(2.2)	0.39	74.5(4.6)	0.28	65.5(2.2)	0.02
霜霉威	C ₉ H ₂₀ N ₂ O ₂	3.65	91.3(3.7)	0.16	114.2(4.5)	0.14	82.7(2.7)	0.01
涕灭威亚砷	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	3.87	115.4(2.9)	2.16	93.8(7.3)	1.95	110.2(1.3)	0.11
呋虫胺	C ₇ H ₁₄ N ₄ O ₃	4.54	101.2(3.0)	0.56	87.7(1.9)	0.43	85.8(0.9)	0.02
涕灭威砷	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	4.77	99.8(5.1)	0.62	96.2(3.5)	0.55	110.8(0.7)	0.02
棉隆	C ₅ H ₁₀ N ₂ S ₂	4.82	78.1(2.2)	0.84	88.9(3.8)	0.48	76.4(1.0)	0.04
灭多威	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	5.45	86.5(3.9)	1.07	92.5(9.2)	0.78	93.6(2.3)	0.09
久效磷	C ₇ H ₁₄ NO ₅ P	5.70	99.8(1.7)	0.26	104.6(1.6)	0.17	86.8(0.8)	0.01
噻虫嗪	C ₈ H ₁₀ ClN ₃ O ₃ S	5.82	97.4(1.7)	0.42	82.1(0.6)	0.24	87.4(0.1)	0.09

表 2(续)

化合物	分子式	保留时间 /min	未净化法		QuEChERS 法		氨基固相萃取法	
			回收率(相对 标准偏差)/%	定量限 /(μg/kg)	回收率(相对 标准偏差)/%	定量限 /(μg/kg)	回收率(相对 标准偏差)/%	定量限 /(μg/kg)
多菌灵	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	5.84	88.9(3.8)	0.07	89.4(0.8)	0.06	83.3(0.1)	0.01
杀虫脒	C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂	6.11	88.9(7.6)	3.32	75.7(2.2)	1.83	NR	0.05
敌百虫	C ₄ H ₈ Cl ₃ O ₄ P	6.42	97.4(1.7)	0.33	117.8(2.9)	0.33	83.2(0.9)	0.10
噻虫胺	C ₆ H ₈ ClN ₅ O ₂ S	6.55	87.7(1.9)	0.70	105.9(0.2)	0.46	82.7(0.9)	0.04
吡虫啉	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	6.61	96.2(3.5)	0.34	97.4(1.7)	0.22	85.8(4.3)	0.02
噻菌灵	C ₁₀ H ₇ N ₃ S	6.64	82.9(2.0)	0.08	77.2(0.4)	0.06	75.9(0.2)	0.01
乐果	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	6.70	90.1(1.9)	0.13	91.3(3.7)	0.05	84.8(2.6)	0.01
3-羟基克百威	C ₁₂ H ₁₅ NO ₄	6.75	102.2(1.7)	0.30	106.1(0.5)	0.30	81.2(0.9)	0.02
啶虫脒	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄	7.05	95.1(2.0)	0.11	85.3(2.0)	0.06	81.6(0.9)	0.01
倍硫磷	C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂	7.07	78.1(6.5)	5.13	84.5(0.6)	2.80	88.9(0.8)	0.82
硫环磷	C ₇ H ₁₄ NO ₃ PS ₂	7.45	98.6(3.4)	0.11	91.8(0.7)	0.02	85.8(2.6)	0.01
噻虫啉	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ S	7.45	90.1(1.9)	0.03	81.9(0.2)	0.02	79.6(2.8)	0.01
涕灭威	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	7.50	90.1(5.7)	2.93	85.3(6.0)	2.76	79.6(4.6)	0.33
抗蚜威	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	7.51	93.9(0.2)	0.04	90.1(1.9)	0.03	84.8(0.9)	0.01
烯腺嘌呤	C ₁₀ H ₁₃ N ₅	7.60	87.0(0.8)	0.07	70.9(2.4)	0.05	72.8(2.0)	0.01
磷胺	C ₁₀ H ₁₉ ClNO ₅ P	7.70	92.5(1.8)	0.06	99.8(1.7)	0.03	87.4(1.7)	0.09
速灭威	C ₉ H ₁₁ NO ₂	7.71	90.1(1.9)	0.14	85.3(2.0)	0.13	83.7(0.9)	0.04
甲基硫菌灵	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S ₂	8.00	87.0(0.8)	1.18	98.6(3.4)	0.95	52.5(1.4)	0.25
克百威	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	8.05	88.9(7.6)	0.11	89.2(0.4)	0.05	82.7(2.7)	0.02
敌敌畏	C ₄ H ₇ Cl ₂ O ₄ P	8.06	87.7(5.8)	0.21	102.2(1.7)	0.18	74.9(2.0)	0.14
溴氰虫酰胺	C ₁₉ H ₁₄ BrClN ₆ O ₂	8.42	87.7(1.9)	2.76	75.7(2.2)	0.43	75.4(6.8)	0.54
甲萘威	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	8.44	89.4(3.0)	0.62	87.7(1.9)	0.56	71.2(1.0)	0.19
抑霉唑	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O	8.64	85.3(2.0)	0.27	78.1(2.2)	0.04	47.9(0.2)	0.03
甲拌磷砒	C ₇ H ₁₇ O ₄ PS ₃	8.65	92.5(1.8)	0.13	88.9(3.8)	0.10	72.3(1.0)	0.05
甲拌磷亚砒	C ₇ H ₁₇ O ₃ PS ₃	8.68	95.2(2.1)	0.06	94.1(0.5)	0.03	79.6(0.9)	0.01
异丙威	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	8.69	92.5(1.8)	0.09	86.8(0.4)	0.08	75.4(2.9)	0.04
莠去津	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	8.75	90.1(1.9)	0.06	87.7(1.9)	0.04	66.0(1.1)	0.01
水胺硫磷	C ₁₁ H ₁₆ NO ₄ PS	8.81	99.8(1.7)	4.63	90.1(5.7)	1.25	55.1(2.7)	0.73
精甲霜灵	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	8.82	90.1(1.9)	0.02	92.5(1.8)	0.01	81.6(0.9)	0.01
氯吡脞	C ₉ H ₁₇ N ₅ S	8.84	92.5(1.8)	0.01	92.5(5.5)	0.01	51.0(0.3)	0.01
氯吡苯脞	C ₁₂ H ₁₀ ClN ₃ O	8.97	87.7(1.9)	1.80	85.3(2.0)	2.05	84.8(0.9)	0.01
氯虫苯甲酰胺	C ₁₈ H ₁₄ BrCl ₂ N ₅ O ₂	8.98	80.5(2.1)	1.52	74.5(4.6)	0.04	72.3(1.0)	0.81
杀扑磷	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ PS ₃	9.00	84.6(0.8)	0.32	87.1(1.0)	0.60	51.5(1.4)	0.23
溴虫苯甲酰胺	C ₁₈ H ₁₄ Br ₂ ClN ₅ O ₂	9.10	81.7(4.2)	1.82	70.9(2.4)	0.95	38(5.8)	0.01
乙霉威	C ₁₄ H ₂₁ NO ₄	9.19	92.5(1.8)	0.12	95.0(1.8)	0.07	49.4(10.4)	0.02

表 2(续)

化合物	分子式	保留时间 /min	未净化法		QuEChERS 法		氨基固相萃取法	
			回收率(相对 标准偏差)/%	定量限 /(μg/kg)	回收率(相对 标准偏差)/%	定量限 /(μg/kg)	回收率(相对 标准偏差)/%	定量限 /(μg/kg)
噻菌酯	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	9.20	97.5(1.6)	0.14	105.8(6.4)	0.17	73.3(1.0)	0.10
吡啶酯	C ₁₁ H ₁₁ ClN ₂ O ₂	9.28	86.8(0.4)	0.07	85.3(2.0)	0.43	41.1(1.8)	0.01
噻霉胺	C ₁₂ H ₁₃ N ₃	9.29	93.9(0.2)	0.12	87.7(1.9)	0.07	38.0(1.9)	0.03
特丁硫磷亚砷	C ₉ H ₂₁ O ₃ PS ₃	9.30	48.3(0.7)	1.00	70.3(1.2)	1.66	34.8(2.1)	2.30
特丁硫磷砷	C ₉ H ₂₁ O ₄ PS ₃	9.35	90.1(1.9)	1.00	98.6(3.4)	0.60	46.3(1.6)	0.02
啉酰菌胺	C ₁₈ H ₁₂ C ₁₂ N ₂ O	9.38	92.5(1.5)	1.38	90.1(1.9)	0.80	26.5(2.8)	0.24
多效唑	C ₁₃ H ₂₀ ClN ₃ O	9.39	97.4(1.7)	0.13	87.7(1.9)	0.04	61.4(7.2)	0.18
马拉硫磷	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	9.41	99.8(1.7)	0.24	89.4(0.8)	0.03	47.8(6.1)	0.09
扑草净	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	9.42	95.0(1.8)	0.05	90.1(1.9)	0.05	39.0(1.9)	0.02
甲氧虫酰肼	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₃	9.46	96.4(0.4)	1.56	91.8(0.7)	0.61	57.2(0.3)	0.17
烯酰吗啉	C ₂₁ H ₂₂ ClNO ₄	9.48	94.0(0.4)	0.24	91.5(0.2)	0.18	62.9(1.2)	0.06
三唑酮	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O ₂	9.50	97.4(1.7)	0.03	90.1(1.9)	0.07	55.1(5.3)	0.01
腈菌唑	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₄	9.54	97.8(1.0)	0.52	89.4(0.8)	0.14	61.4(2.4)	0.33
氯唑磷	C ₉ H ₁₇ ClN ₃ O ₃ PS	9.56	96.2(3.5)	0.08	89.3(0.6)	0.03	47.8(0.6)	0.07
联苯肼酯	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₃	9.60	78.1(2.2)	0.59	74.5(4.6)	0.03	12.5(11.8)	0.27
环酰菌胺	C ₁₄ H ₁₇ Cl ₂ NO ₂	9.61	93.8(3.6)	3.29	91.3(11.2)	1.02	10.9(6.7)	0.65
螺虫乙酯	C ₂₁ H ₂₇ NO ₅	9.61	98.6(3.4)	0.06	90.1(1.9)	0.05	67.1(1.1)	0.01
三唑磷	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS	9.64	101.2(0.3)	0.02	87.7(1.9)	0.02	41.6(3.5)	0.01
氯苯嘧啶醇	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	9.70	93.8(3.6)	0.21	88.9(7.6)	0.49	48.9(12.0)	0.08
灭线磷	C ₈ H ₁₉ O ₂ PS ₂	9.77	95.0(1.8)	0.09	86.5(3.9)	0.03	59.3(0.1)	0.01
印楝素	C ₃₀ H ₃₆ O ₉	9.79	94.4(0.9)	0.04	90.1(5.7)	0.02	46.3(1.6)	0.06
异丙甲草胺	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	9.81	92.5(1.8)	0.02	86.5(3.9)	0.02	55.1(2.7)	0.01
腈苯唑	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₄	9.84	98.7(0.2)	0.88	90.1(1.9)	0.53	42.1(8.7)	0.25
苯线磷	C ₁₃ H ₂₂ NO ₃ PS	9.86	101.3(0.5)	0.03	101.0(6.7)	0.02	60.3(2.4)	0.01
氟硅唑	C ₁₆ H ₁₅ F ₂ N ₃ Si	9.91	99.0(0.7)	0.06	93.8(3.6)	0.07	40.0(9.2)	0.01
抑芽唑	C ₁₅ H ₂₅ N ₃ O	9.91	96.5(0.5)	0.01	92.5(1.8)	0.02	62.4(2.4)	0.23
除虫脲	C ₁₄ H ₉ ClF ₂ N ₂ O ₂	9.92	87.7(5.8)	1.68	74.5(4.6)	0.76	16.8(15.7)	0.16
鱼藤酮	C ₂₃ H ₂₂ O ₆	9.92	96.4(0.4)	0.19	85.3(2.0)	0.19	24.0(0.3)	0.19
甲基异柳磷	C ₁₄ H ₂₂ NO ₄ PS	9.93	99.8(5.1)	1.05	117.8(2.9)	1.00	31.2(4.7)	0.80
治螟磷	C ₈ H ₂₀ O ₅ P ₂ S ₂	9.96	103.4(6.6)	0.34	92.5(1.8)	0.25	21.8(1.0)	0.06
乙草胺	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	10.00	101.0(3.4)	0.61	93.8(3.6)	0.29	44.2(1.7)	0.10
抑虫肼	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₂	10.03	102.2(1.7)	0.08	97.4(1.7)	0.05	85.8(0.9)	0.20
戊唑醇	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	10.04	99.8(1.7)	0.26	85.3(2.0)	0.32	55.1(0.3)	0.15
灭幼脲	C ₁₄ H ₁₀ C ₁₂ N ₂ O ₂	10.06	90.1(1.9)	2.29	84.1(4.0)	1.20	NR	0.64
噻菌环胺	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	10.07	93.8(3.6)	0.01	87.7(1.9)	0.03	14.6(0.5)	0.01

表 2(续)

化合物	分子式	保留时间 /min	未净化法		QuEChERS 法		氨基固相萃取法	
			回收率(相对 标准偏差)/%	定量限 /(μg/kg)	回收率(相对 标准偏差)/%	定量限 /(μg/kg)	回收率(相对 标准偏差)/%	定量限 /(μg/kg)
十三吗啉	C ₁₉ H ₃₉ NO	10.07	90.1(5.7)	0.36	70.9(2.4)	0.20	6.8(10.9)	0.15
苯霜灵	C ₂₀ H ₂₃ NO ₃	10.10	99.8(1.7)	0.06	97.4(1.7)	0.03	46.8(1.1)	0.04
二嗪磷	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	10.10	95.0(1.8)	0.05	87.7(1.9)	0.04	33.3(0.2)	0.01
戊菌唑	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₂ N ₃	10.10	95.0(1.8)	0.08	91.7(0.6)	0.03	43.7(3.4)	0.54
地虫硫磷	C ₁₀ H ₁₅ OPS ₂	10.15	91.6(0.4)	1.15	84.1(8.1)	0.82	17.2(12.9)	0.32
蝇毒磷	C ₁₄ H ₁₆ ClO ₅ PS	10.17	91.3(3.7)	0.55	82.9(2.0)	0.05	12.5(2.3)	0.03
丙环唑	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	10.17	96.2(3.5)	0.93	85.3(2.0)	0.08	36.9(2.0)	0.61
杀铃脲	C ₁₃ H ₁₀ ClF ₃ N ₂ O ₃	10.18	81.9(0.2)	0.99	73.3(2.3)	0.86	5.4(4.1)	0.35
联苯三唑醇	C ₂₀ H ₂₃ N ₃ O ₂	10.21	86.5(11.8)	2.05	84.1(4.0)	0.77	39.5(3.7)	0.35
辛硫磷	C ₁₂ H ₁₅ N ₂ O ₃ PS	10.21	86.5(3.9)	0.13	85.3(6.0)	0.07	9.9(7.4)	0.16
吡啶醚菌酯	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₄	10.21	97.4(1.7)	0.40	85.3(2.0)	0.19	15.6(9.4)	0.04
多杀霉素 A	C ₄₁ H ₆₅ NO ₁₀	10.21	90.1(1.9)	0.62	75.7(2.2)	0.37	41.1(1.8)	0.44
伏杀硫磷	C ₁₂ H ₁₅ ClNO ₄ PS ₂	10.23	79.7(0.6)	1.06	79.3(4.3)	0.09	NR	0.4
咪鲜胺	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₃ N ₃ O ₂	10.26	89.8(1.3)	0.52	73.3(7.0)	0.47	30.7(2.4)	0.2
茚虫威	C ₂₂ H ₁₇ ClF ₃ N ₃ O ₇	10.30	92.5(1.8)	1.16	81.7(4.2)	0.79	NR	0.63
烯唑醇	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O	10.33	93.9(0.2)	0.17	86.5(3.9)	0.11	40.6(0.5)	0.14
肟菌酯	C ₂₀ H ₁₉ F ₃ N ₂ O ₄	10.36	92.5(5.5)	0.03	80.5(6.3)	0.11	13.0(5.7)	0.01
硫线磷	C ₁₀ H ₂₃ O ₂ PS ₂	10.38	95.2(2.1)	0.14	81.7(4.2)	0.22	40.6(3.6)	0.04
多杀霉素 D	C ₄₂ H ₆₇ NO ₁₀	10.41	97.4(1.7)	1.60	68.5(2.5)	0.40	26.0(11.3)	0.42
苯醚甲环唑	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	10.43	95.0(1.8)	2.62	78.1(2.2)	1.12	21.3(3.4)	0.39
四螨嗪	C ₁₄ H ₈ Cl ₂ N ₄	10.48	62.5(5.4)	4.99	68.5(2.5)	0.84	NR	0.62
精吡氟禾草灵	C ₁₉ H ₂₀ F ₃ NO ₄	10.54	88.9(3.8)	0.19	96.2(7.1)	0.12	5.7(12.9)	0.02
啶禾灵	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₂ O ₄	10.59	103.4(6.6)	1.07	81.7(4.2)	0.26	6.8(10.9)	0.04
噻嗪酮	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ O ₅	10.61	95.0(1.8)	0.01	84.1(8.1)	0.04	9.4(0.8)	0.02
丙溴磷	C ₁₁ H ₁₅ BrClO ₃ PS	10.61	92.5(1.8)	0.51	76.9(13.3)	0.81	12.5(11.8)	0.86
甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	C ₄₉ H ₇₅ NO ₁₃	10.77	98.6(3.4)	0.05	81.9(0.2)	1.37	56.7(1.3)	0.42
吡丙醚	C ₂₀ H ₁₉ NO ₃	10.84	87.7(5.8)	0.07	87.7(1.9)	0.04	3.8(11.5)	0.01
噻螨酮	C ₁₇ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ S	10.85	73.3(2.3)	2.28	77.2(0.4)	0.90	NR	0.30
毒死蜱	C ₉ H ₁₁ C ₁₃ NO ₃ PS	10.91	93.9(0.2)	0.59	76.9(8.8)	2.51	1.1(6.7)	0.01
氟虫脲	C ₂₁ H ₁₁ ClF ₆ N ₂ O ₃	10.91	54.1(9.4)	4.19	51.7(3.3)	1.52	NR	0.64
特丁硫磷	C ₉ H ₂₁ O ₂ PS ₃	10.92	82.9(2.0)	3.61	66.1(2.6)	3.70	NR	0.47
乙螨唑	C ₂₁ H ₂₃ F ₂ NO ₂	10.98	82.9(2.0)	0.04	79.7(6.6)	0.01	5.3(1.4)	0.01
二甲戊灵	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₄	10.99	94.5(1.1)	0.17	82.0(0.4)	0.13	2.8(15.7)	0.04
甲氰菊酯	C ₂₂ H ₂₃ NO ₃	11.00	85.3(2.0)	1.02	68.5(7.4)	0.95	NR	0.24
丁醚脲	C ₂₃ H ₃₂ N ₂ OS	11.01	51.7(3.3)	0.05	44.5(3.8)	0.20	10.9(6.7)	0.01

表 2(续)

化合物	分子式	保留时间 /min	未净化法		QuEChERS 法		氨基固相萃取法	
			回收率(相对 标准偏差)/%	定量限 /(μg/kg)	回收率(相对 标准偏差)/%	定量限 /(μg/kg)	回收率(相对 标准偏差)/%	定量限 /(μg/kg)
氟啶脲	C ₂₀ H ₉ C ₁₃ F ₅ N ₃ O ₃	11.06	87.7(9.7)	1.21	87.7(1.9)	0.56	NR	1.61
螺螨酯	C ₂₁ H ₂₄ Cl ₂ O ₄	11.06	87.7(1.9)	0.20	69.7(4.9)	0.12	2.9(12.9)	0.03
唑螨酯	C ₂₄ H ₂₇ N ₃ O ₄	11.13	98.6(3.4)	0.44	79.3(4.3)	0.09	3.2(4.6)	0.04
哒螨灵	C ₁₉ H ₂₅ ClN ₂ OS	11.27	88.9(3.8)	0.02	84.1(4.0)	0.02	1.1(6.7)	0.01
啶螨醚	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O	11.50	85.3(2.0)	0.02	79.3(4.3)	0.02	3.2(2.3)	0.01
醚菊酯	C ₂₅ H ₂₈ O ₃	11.55	92.8(2.2)	0.20	82.0(0.4)	0.20	NR	0.30

注: NR 为没有回收。

2.7 实际样品的检测

采用本研究中的 3 种不同前处理方法对市场上购买的 22 个姜样品进行处理, 在相同色谱条件下测定, 结果见表 3。有一个姜样品检出 3 种农药, 对 3 种农药在未净化法和 QuEChERS 法、SPE 法的检出结果分析, 发现未净化法和 QuEChERS 法没有显著性差异, 而 SPE 法中多菌灵的残留量与另两种方法也相近, 但由于 SPE 法中毒死蜱几乎无回收、戊唑醇的回收率(55.1%)较低, 从而导致毒死蜱没有检出, 而戊唑醇所测出的值低于另两种方法。

表 3 不同前处理方法对阳性姜样品中农药的测定结果
Table 3 Determination results of pesticides in real ginger sample by different methods

化合物	含量/(μg/kg)		
	未净化	QuEChERS	SPE
多菌灵	1.9	2.0	1.6
毒死蜱	1.9	2.0	ND
戊唑醇	8.0	9.9	5.0

注: ND: 未检出。

3 结 论

本研究比较了未净化法、QuEChERS 法和固相萃取法 3 种不同的前处理方法, 通过净化效果、基质效应、回收率和定量限等数据进行对比分析, 实验结果表明: 未净化法和 QuEChERS 法快速高效, 回收率好, 适用于大批量样品的多农药残留检测分析; 未净化法的成本和耗时较 QuEChERS 法小, 但净化效果差, 仪器维护成本高; QuEChERS 法的基质效应比固相萃取法强, 但其萃取基质相对较少, 也具有较良好的净化效果; SPE 法得到的提取液最干净, 基质干扰最小, 但部分农药的回收率较差, 在农药的定量检测上有局限性, 且溶剂用量大, 实验较烦

琐。因此, 在检测分析中, 可根据不同农药和不同需要来选择前处理方法。在处理大批量样品时, 为节省时间和人力物力, 可以选择未净化法和 QuEChERS 前处理方式。对基质干扰较大的部分农药, 可选择 SPE 法和 QuEChERS 前处理方法。

参考文献

[1] 苏建峰, 赵建晖, 熊刚, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定葱、姜、蒜与辣椒酱中的 66 种有机磷农药残留[J]. 分析测试学报, 2011, 30(10): 1094-1099.
SU JF, ZHAO JH, XIONG G, et al. Determination of 66 organophosphorous pesticide residues in green onion, ginger, garlic and chili paste by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2011, 30(10): 1094-1099.

[2] 冯灿. 生姜主要病虫害的发生与防治[J]. 作物研究, 2018, 32(7): 165-166.
FENG C. Occurrence and control of main diseases and insect pests of ginger [J]. Crop Res, 2018, 32(7): 165-166.

[3] 曹静, 庞国芳, 王明林, 等. 液相色谱-电喷雾串联质谱法测定生姜中的 215 种农药残留[J]. 色谱, 2010, 28(6): 579-589.
CAO J, PANG GF, WANG ML, et al. Determination of 215 pesticide residues in ginger using liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2010, 28(6): 579-589.

[4] FABIANE PC, SERGIANE SC, EDNEI GP. Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in canned and fresh peach [J]. Food Chem, 2014, 165: 587-593.

[5] 姚蕴恒, 白龙律, 武伦鹏, 等. QuEChERS/GC-MS/MS 测定人参中 41 种农药残留[J]. 分析测试学报, 2020, 39(4): 500-506.
YAO YH, BAI LL, WU LP, et al. Determination of 41 kinds of pesticide residues in ginseng by gas chromatography-tandem mass spectrometry with QuEChERS [J]. J Instrum Anal, 2020, 39(4): 500-506.

[6] 张云青, 孟祥龙, 范广宇, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱-串联质谱法同时测定贝类中 64 种农药残留[J]. 色谱, 2020, 38(6): 687-694.
ZHANG YQ, MENG XL, FAN GY, et al. Simultaneous determination of 64 pesticide residues in shellfish by accelerated solvent extraction coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J

- Chromatogr, 2020, 38(6): 687–694.
- [7] 朱炳祺, 金绍强, 田春霞, 等. 多壁碳纳米管分散固相萃取结合在线 GPC/GC-MS/MS 技术同时检测茶叶中 40 种有机磷农药[J]. 分析测试学报, 2018, 37(4): 404–410.
- ZHU BQ, JIN SQ, TIAN CX, *et al.* Simultaneous determination of 40 organophosphorus pesticides in tea by online GPC/GC-MS/MS with multi-walled carbon nanotubes as dispersive solid phase extraction sorbent [J]. J Instrum Anal, 2018, 37(4): 404–410.
- [8] 王艳丽, 李洁, 李海霞, 等. 固相萃取-气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定茶叶中 45 种有机磷农药残留[J]. 农药学报, 2020, 22(04): 675–684.
- WANG YL, LI J, LI HX, *et al.* Determination of 45 organophosphorus pesticide residues in tea by solid-phase extraction combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Pestic Sci, 2020, 22(4): 675–684.
- [9] 苟琰, 高驰, 邓晶晶, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法检测鱼腥草中 121 种农药残留[J]. 食品科学, 2020, 41(16): 292–299.
- GOU Y, GAO C, DENG JJ, *et al.* Determination of 121 pesticide residues in *Houttuynia cordata* Thunb by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Sci, 2020, 41(16): 292–299.
- [10] 张琦, 李达. 气相色谱法测定姜中毒死蜱农药的残留量[J]. 化学工程师, 2007, (8): 21–23.
- ZHANG Q, LI D. Determination of chlorpyrifos pesticide residues in ginger by GC [J]. Chem Eng, 2007, (8): 21–23.
- [11] 秦国富, 李永波, 李红光. 固相萃取-气质联用法测定食用茵与生姜中的多组分农药残留[J]. 中国食品卫生杂志, 2013, 25(6): 528–532.
- QIN QF, LI YB, LI HG. Determination of multiple pesticide residues in mushroom and ginger by SPE-GC/MS [J]. Chin J Food Hyg, 2013, 25(6): 528–532.
- [12] 王连珠, 杨明智, 王瑞龙, 等. 气相色谱-质谱法测定生姜中丙炔氟草胺残留量[J]. 食品科学, 2006, 27(10): 461–463.
- WANG LZ, YANG MZ, WANG RL, *et al.* Determination of flumioxazin residue in ginger by GC [J]. Food Sci, 2006, 27(10): 461–463.
- [13] 陈健航, 叶瑜霏, 程雪梅, 等. 分散固相萃取-气相色谱-质谱联用法检测葱、韭菜和姜中多种农药残留[J]. 质谱学报, 2011, 32(6): 341–349.
- CHEN JH, YE YF, CHENG XM, *et al.* Determination of pesticide multi-residues in onion, leek and ginger by dispersive solid-phase extraction and GC/MS [J]. J Chin Mass Spectr Soc, 2011, 32(6): 341–349.
- [14] 顾万江, 胡黎黎, 唐晓琴. 超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱法快速筛查食品中 9 种工业染料[J]. 中国卫生检验杂志, 2018, 28(1): 13–17.
- GU WJ, HU LL, TANG XQ. Rapid screening of 9 industrial dyes in foods by ultra-high-performance liquid chromatography coupled with quadrupole-electrostatic field orbitrap extractive mass spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2018, 28(1): 13–17.
- [15] 张婧雯, 张海超, 王敬, 等. 通过型固相萃取-液相色谱-高分辨质谱法快速测定稻谷中 17 种酰胺类农药残留量[J]. 分析试验室, 2020, 39(2): 154–160.
- ZHANG JW, ZHANG HC, WANG J, *et al.* Rapid determination of 17 amide pesticides residues in grains by going through column purification-liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2020, 39(2): 154–160.
- [16] 胡巧茹, 丛中笑, 沙美兰, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法测定花生中 4 种黄曲霉毒素和 11 种农药残留[J]. 分析测试学报, 2019, 38(4): 396–402.
- HU QR, CONG ZX, SHA ML, *et al.* Determination of 4 aflatoxins and 11 pesticide residues in peanut by ultrahigh performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2019, 38(4): 396–402.
- [17] 张蓉, 刘鑫, 彭媛, 等. 改良 QuEChERS 结合超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法快速检测茶叶中 95 种除草剂残留[J]. 色谱, 2018, 36(12): 1228–1237.
- ZHANG R, LIU X, PENG Y, *et al.* Rapid determination of 95 herbicide residues in tea by modified QuEChERS coupled with ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2018, 36(12): 1228–1237.
- [18] 高洁, 陈达炜, 赵云峰. 分散固相萃取-超高效液相色谱-高分辨质谱法测定葡萄酒和啤酒中多菌灵和噁菌灵[J]. 色谱, 2018, 36(02): 143–149.
- GAO J, CHEN DW, ZHAO YF. Determination of carbendazim and thiabendazole in wine and beer by ultra performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry coupled with dispersive micro solid-phase extraction [J]. Chin J Chromatogr, 2018, 36(12): 1228–1237.
- [19] 韩梅, 侯雪, 邱世婷, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱测定豆类杂粮中 53 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(8): 2437–2445.
- HAN M, HOU X, QIU ST, *et al.* Determination of 53 kinds of pesticide residues in coarse cereals by ultra performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(8): 2437–2445.
- [20] PATEL D. Matrix effect in a view of LC-MS/MS: An overview [J]. Int J Pharm Bio Sci, 2011, 2: 559–564.
- [21] 王连珠, 周昱, 黄小燕, 等. 基于 QuEChERS 提取方法优化的液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 51 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 色谱, 2013, 31(12): 1167–1175.
- WANG LZ, ZHOU Y, HUANG XY, *et al.* Determination of 51 carbamate pesticide residues in vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry based on optimization of QuEChERS sample preparation method [J]. Chin J Chromatogr, 2013, 31(12): 1167–1175.
- [22] 王建华, 葛敏敏, 张慧丽, 等. QuEChERS 法-液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 7 种农药及其代谢物的残留量[J]. 食品科学, 2017, 38(20): 235–241.
- WANG JH, GE MM, ZHANG HL, *et al.* Determination of 7 pesticide and metabolite residues in vegetables using QuEChERS and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Sci, 2017, 38(20): 235–241.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



韩梅, 副研究员, 主要研究方向为农产品风险评估。
E-mail: 1005198826@qq.com