

# QuEChERS-气相色谱-三重四极杆-串联质谱法测定果蔬中 222 种农药残留

李敏, 王蓓蓓, 卫星华, 陈冬, 张亚锋\*

(西安市食品药品检验所, 西安 710054)

**摘要:** **目的** 建立一种 QuEChERS 前处理结合气相色谱-三重四极杆-串联质谱法(gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)测定水果、蔬菜中 222 种农药残留的分析方法。**方法** 样品用乙腈均质提取, QuEChERS 技术提取和净化, 经气相色谱分离, 用 GC-MS/MS 在动态多反应离子监测(dynamic multiple reaction monitoring, dMRM)模式下进行检测, 基质匹配标准溶液内标法定量。**结果** 220 种农药在 0.005~0.200 mg/L 的质量浓度范围内线性关系良好, 相关系数( $r^2$ )均 > 0.9900, 不同基质在 0.01、0.05、0.10 mg/kg 的添加水平下 216 种农药的平均回收率在 90%~120%之间, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.2%~8.9%, 方法的检出限为 0.005~0.010 mg/kg, 定量限(limit of quantitation, LOQ)为 0.01~0.02 mg/kg。**结论** 该法快速、准确、灵敏、重现性较好, 适用于大批量水果和蔬菜中农药残留的快速筛查分析。

**关键词:** 气相色谱-三重四极杆-串联质谱法; 农药残留; QuEChERS; 蔬菜; 水果

## Determination of 222 kinds of pesticide residues in vegetables and fruits by QuEChERS-gas chromatography-triple quadrupole-tandem mass spectrometry

LI Min, WANG Bei-Bei, WEI Xing-Hua, CHEN Dong, ZHANG Ya-Feng\*

(Xi'an Institute for Food and Drug Control, Xi'an 710054, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the rapid determination of 222 kinds of pesticide residues in vegetables and fruits by QuEChERS-gas chromatography-triple quadrupole-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** Samples were extracted with acetonitrile, purified by QuEChERS, then separated by gas chromatography, detected by GC-MS/MS in the dynamic multi-reaction monitoring mode (dMRM). The analytes were quantified by matrix-matched standard solutions with internal standard method. **Results** The results showed that 222 kinds of pesticides had a good linear relationship in the range of 0.005–0.200 mg/L, and the correlation coefficients were greater than 0.9900. The average recoveries of 216 kinds of pesticides in different matrices were in the range of 90%–120% at the spiked level of 0.01, 0.05, 0.10 mg/kg, with relative standard deviations (RSDs) of 1.2%–8.9%.

基金项目: 陕西省科技厅-基于重大活动保障的食品药品检验检测服务平台项目(2021PT-044)

Fund: Supported by the Shaanxi Provincial Science and Technology Department-Food and Drug Inspection and Testing Service Platform Based on Major Event Guarantee (2021PT-044)

\*通信作者: 张亚锋, 硕士, 副主任药师, 主要研究方向为药品及食品质量分析。E-mail: 27327242@qq.com

\*Corresponding author: ZHANG Ya-Feng, Master, Associate Chief Pharmacist, Xi'an Institute for Food and Drug Control, No.26, Yanta Road, Xi'an 710054, China. E-mail: 27327242@qq.com

The limits of detection were 0.005–0.010 mg/kg, and the limits of quantification (LOQ) of the method were 0.01–0.02 mg/kg. **Conclusion** The method is rapid, accurate, sensitive and reproducible, and suitable for screening multiple pesticide residues in a wide variety of vegetables and fruits.

**KEY WORDS:** gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry; pesticide residues; QuEChERS; vegetables; fruit.

## 0 引言

农药残留是影响食品安全的最主要因素之一。近些年来由于超剂量施用高毒农药预防蔬菜水果病虫害,导致果蔬中的多农药残留<sup>[1-2]</sup>,而传统的单一农药残留测试方法已不能适应新的监测要求。因此,发展快速、可靠、灵敏和实用的农药残留分析技术,建立快速筛查多种农药残留的方法尤为重要<sup>[3-4]</sup>。

现代农药残留分析是一项复杂的痕量分析技术,传统的提取净化技术已无法满足现代农药残留分析的要求,基于此,国内外学者建立了多种农药残留的净化方法,如当前国内实验室普遍采用的固相萃取法(solid phase extraction, SPE),但 SPE 实验过程烦琐耗时,且需要大量柱活化和洗脱溶剂,造成实验成本较高,对环境污染也较为严重。现已报道的新型样品前处理技术如固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)、超临界流体萃取(supercritical fluid extraction, SFE)、微波辅助萃取(microwave assisted extraction, MAE)、分子印迹合成受体技术(molecular imprinted synthetic receptor technology, MISR)<sup>[5-6]</sup>等,虽然具有高效、快速、安全、简便、对环境污染较少的特点,却仍然无法满足对绝大多数农药低定量限同时检测的技术要求。QuEChERS 方法以其高质量、快速、简便、污染小、价格低廉等特点,在农药多残留分析的前处理方面得到了广泛应用,目前该前处理技术已被应用到蔬菜<sup>[7]</sup>、肉类<sup>[8]</sup>、油<sup>[9]</sup>、奶制品<sup>[10]</sup>、茶叶<sup>[11]</sup>、香菇酱<sup>[12]</sup>等各类基质的多农药残留分析领域。

食品中农药多残留分析方法有气相色谱法<sup>[13]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[14]</sup>、气相色谱-串联质谱法<sup>[15]</sup>、高效液相色谱法<sup>[16]</sup>、液相色谱-质谱法<sup>[17]</sup>等。在蔬菜、水果多农药残留分析中,色谱-质谱联用技术因具有高效的分离能力、定性及定量能力,而成为国际上普遍采用的分析方法。气相色谱-三重四极杆-串联质谱法(gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)<sup>[18]</sup>是在气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)的基础上对母离子进行二级碎裂,有效解决子离子扫描中存在的离子信息少、定性不准的问题,抗干扰能力强,特别是针对复杂基质中的残留物分析,采用多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式的串联质谱法正在迅速地成为复杂食品基质样品中多农药残留目标化

合物筛查分析的理想技术。

本研究采用 QuEChERS 方法提取、净化样品,建立一种气相色谱-三重四极串联质谱法(GC-MS/MS)在动态多反应离子监测(dynamic multiple reaction monitoring, dMRM)模式下同时测定蔬菜水果中 222 种农药多残留分析方法,以期满足大批量蔬菜、水果中农药残留的快速定性及定量分析的需要。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

222 种农残标准品(50 mg/L, 上海安谱实验科技股份有限公司); 外环氧七氯(heptachlor exo-epoxide-B, Fluka, SZBE034XV, 98.1%)、QuEChERS Extract Pouches(萃取盐包)、Dispersive SPE 15 mL, Fruits And Veg(净化小柱)、陶瓷均质子(美国 Agilent Technologies 公司); 乙腈(色谱纯, 美国 Honeywell 公司); 乙酸乙酯(色谱纯, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 0.22 μm 微孔滤膜(天津市津腾实验设备有限公司); 实验室用水为 Milli-Q 超纯水。

新鲜水果蔬菜样品均为当地超市购买。

### 1.2 仪器与设备

Agilent 7890B-7010B 三重四级杆气相色谱-串联质谱仪[配有 EHS 高效(电子轰击)离子源, 美国 Agilent Technologies 公司]; HC-3018R 高速冷冻离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司); ME204E 分析天平(瑞士梅特勒托利多仪器有限公司); Neuation iSwix MV 数字可调式多位脉冲涡旋振荡器(艾斯玛特仪器贸易有限公司)。

### 1.3 实验方法及条件

#### 1.3.1 标准溶液制备

混合标准储备液: 222 种农残标准品(50 mg/L)分为 A、B 两组混标溶液, 取 AB 两组标液各 0.8 至 20 mL 容量瓶中, 用乙酸乙酯定容, 配制成 2 μg/mL 混合标准储备液, -18 °C 避光保存。

内标储备液: 精密称取 4.572 mg 外环氧七氯, 用乙酸乙酯定容至 50 mL 容量瓶中, 配制成 89.7 μg/mL 的内标储备液, 置于 -18 °C 储存。

混合标准中间液: 吸取混合标准储备液 1.0 mL 至 10 mL 容量瓶中, 用乙酸乙酯定容, 配制成 200 ng/mL 的中间液, -18 °C 避光保存。

内标工作液: 精密吸取内标储备液 1.0 mL 置于 50 mL

容量瓶中,用乙酸乙酯定容,配制成 1.794  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的内标工作液,置于  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  储存。

### 1.3.2 混合标准工作曲线溶液配制

混合标准工作曲线:吸取混合标准中间液 25、50、100、250  $\mu\text{L}$ ;吸取混合标准储备液 50、100  $\mu\text{L}$  于进样小瓶中,用样品空白基质溶液稀释至 1 mL,加入 50  $\mu\text{L}$  的内标工作液,混匀,配制成质量浓度分别为 0.005、0.01、0.02、0.05  $\text{mg}/\text{L}$  和 0.1、0.2  $\text{mg}/\text{L}$  的系列混合基质标准溶液,现用现配。

### 1.3.3 样品前处理

#### (1) 提取

称取 10 g 待测试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 塑料离心管中,加入 10 mL 乙腈、倒入 QuEChERS 萃取盐包(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)及 1 颗陶瓷均质子,盖上离心管盖,上下振摇防止结块,涡旋振荡 3 min,以 8000  $\text{r}/\text{min}$  冷冻离心 5 min。

#### (2) 净化

吸取 6 mL 上清液加到净化管[内含 900 mg 硫酸镁及 150 mg 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(primary secondary amine, PSA)的 15 mL 塑料离心管],对于颜色较深的试样,15 mL 塑料离心管加入 885 mg 硫酸镁、150 mg PSA 及 15 mg 石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB),涡旋混匀 3 min,8000  $\text{r}/\text{min}$  离心 5 min。准确吸取 2 mL 上清液于 10 mL 离心管中,40  $^{\circ}\text{C}$  水浴中氮气吹至近干,加入 100  $\mu\text{L}$  的内标(外环氧七氯)溶液,2 mL 乙酸乙酯复溶,过 0.22  $\mu\text{m}$  有机滤膜,供 GC-MS/MS 测定。

### 1.3.4 分析条件

#### (1) 气相色谱条件

Agilent HP-5 MS 色谱柱(30  $\text{m}\times 0.25\text{ mm}$ , 0.25  $\mu\text{m}$ );进样口温度:280  $^{\circ}\text{C}$ ;柱流速:0.716  $\text{mL}/\text{min}$ ;升温程序:初始温度 60  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 1 min,以 40  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 120  $^{\circ}\text{C}$ ,再以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 310  $^{\circ}\text{C}$ ,总运行时间 40.5 min;载气:氮气(纯度  $\geq 99.999\%$ );进样方式:不分流进样,进样体积:0.5  $\mu\text{L}$ 。

#### (2) 质谱条件

离子源:高效电子轰击源;离子源温度:280  $^{\circ}\text{C}$ ;电离能量:70 eV;辅助加热器温度:280  $^{\circ}\text{C}$ ;四极杆温度:150  $^{\circ}\text{C}$ ;溶剂延迟:4 min;监测方式:dMRM;淬灭气体:氮气;碰撞气体:氮气;采用 QQQ 软件对质谱参数进行分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 GC-MS/MS 条件的优化

在 1.3.4 (1) 设定的气相条件下,在质量数为 50~1000 的范围内运用全扫描模式对 222 种农药残留进行全扫描,选取目标农药组分丰度高且质量数较大的离子作为母离子,然后对母离子进行产物离子扫描(production scan)得到子离子;在 5~50 eV 之间对子离子的碰撞能量进行优化;其

次在 MRM 监测模式下,以由母离子产生的子离子丰度达到最大时为最优,选择 1 个丰度最高的 1 对子离子作为定量离子,其余 3 对子离子作为定性离子;最后采用 dMRM 模式对待测组分进行定量分析,混标的 dMRM 色谱图见图 1。其中 116 种农药残留优化后的母离子对、子离子对以及碰撞能量等详见表 1。

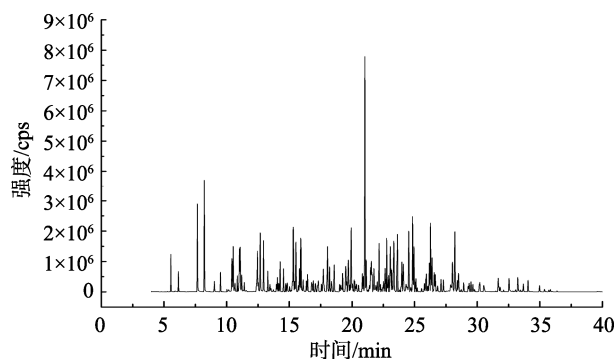


图 1 空白黄瓜基质中混合标准溶液的 dMRM 色谱图(1  $\text{mg}/\text{L}$ )

Fig.1 Chromatogram dMRM with 1  $\text{mg}/\text{L}$  mixed standard in blank cucumber matrix (1  $\text{mg}/\text{L}$ )

### 2.2 提取溶剂的优化

鉴于蔬菜水果中的基质复杂,在提取过程中多农药残留的同时提取显得尤为重要,因此所用提取试剂必须对每一种农药都具有良好的溶解性,才能保证各农药都达到较高的提取率。农药残留检测中常用的提取剂有乙腈、丙酮、甲醇和乙酸乙酯。分别在空白黄瓜基质中添加 0.1  $\text{mg}/\text{kg}$  的 222 种农药,用丙酮、乙酸乙酯、甲醇和乙腈进行提取,对提取率进行对比。从表 2 可以看出,用丙酮提取,提取率为 75%~120% 的农药组分占总数的 78.8%,丙酮作为提取剂时容易萃取样品中的色素等杂质,但是丙酮与水互溶,很多非极性的杂质也会同时被提取出来,干扰测定<sup>[19-20]</sup>;用乙酸乙酯提取,提取率为 75%~120% 的农药组分占总数的 74.3%,乙酸乙酯与水基本不互溶,大部分极性农药不能转移到有机相中,提取效率低;用甲醇提取,提取液较浑浊且提取率在 75%~120% 较低(58.6%);用乙腈提取,提取率为 75%~120% 的农药组分高达 97.7%,由于乙腈不易提取色素和脂肪等非极性成分,使净化更简便,且提取效果良好,同时考虑到有机溶剂的毒性不适合实验室大批量的检测操作,所以优先选择乙腈作为提取溶剂。

### 2.3 农药基质效应考察

基质效应是指样品中除分析物以外的组分对分析物的分析过程有显著干扰,影响分析结果的准确性,这些影响和干扰被称为基质效应。不同的农药种类、不同的样品基质的基质效应不相同,基质效应(matrix effect, ME)的相对强度=(基质标准溶液的峰面积/溶剂标准溶液的峰面积) $\times 100\%$ <sup>[21]</sup>。

表 1 116 种农药类药物的质谱参数、回归方程、相关系数、回收率和相对标准偏差 (RSD) of 116 kinds of pesticides ( $n=6$ )

编号	化合物	保留时间 /min	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	回归方程	相关系数 ( $r^2$ )	加入量 0.01 mg/kg		加入量 0.05 mg/kg		加入量 0.10 mg/kg		检出限 LOQ/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	定量限 LOQ/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
							加标浓度 / (ng/mL)	回收率 / %	加标浓度 / (ng/mL)	回收率 / %	加标浓度 / (ng/mL)	回收率 / %		
1	硫酸敌	5.55	100.0→72.0	161.0→100.0	$Y=0.162270X - 3.781143E-004$	0.9997	10.018	91.3	50.09	98.6	100.18	112.43	5.01	10.02
2	甲胺磷	5.88	141.0→95.0	95.0→79.0	$Y=0.011115X - 0.001267$	0.9973	10.016	89.9	50.08	97.3	100.16	93.54	5.01	10.02
3	敌敌畏	6.15	109.0→79.0	184.9→93.0	$Y=0.074570X - 0.003409$	0.9999	9.976	100.3	49.88	109.5	99.76	111.41	4.99	9.98
4	敌草腓	7.66	171.0→100.0	173.0→100.0	$Y=0.256549X + 0.001667$	0.9994	10.02	96.8	50.1	100.5	100.2	110.50	5.01	10.02
5	联苯	8.21	154.1→153.1	153.1→152.1	$Y=0.428266X + 0.005509$	0.9997	10.014	103.2	50.07	99.7	100.14	111.20	5.01	10.01
6	乙酰甲胺磷	9.02	136.0→94.0	136.0→42.0	$Y=0.002394X - 5.903095E-004$	0.9712	9.988	88.6	49.94	91.4	99.88	107.36	4.99	9.99
7	速灭磷	9.02	127.0→109.0	127.0→95.0	$Y=0.061388X - 0.003914$	0.9994	10.004	100.3	50.02	108.9	100.04	116.00	10.00	20.00
8	土菌灵	9.50	211.1→183.0	183.0→140.0	$Y=0.043167X - 8.930537E-004$	0.9997	9.994	105.6	49.97	110.3	99.94	113.93	5.00	9.99
9	虫螨畏	10.40	207.9→180.1	124.9→47.1	$Y=0.064100X - 0.002014$	0.9998	9.992	98.6	49.96	104.6	99.92	112.20	5.00	9.99
10	氯苯甲醛	10.52	191.0→113.0	206.0→191.1	$Y=0.090951X - 7.068134E-004$	0.9998	9.986	118.5	49.93	105.6	99.86	111.51	4.99	9.99
11	禾草敌	11.02	126.2→55.1	83.0→55.1	$Y=0.146904X + 0.004321$	0.9999	9.992	108.4	49.96	101.2	99.92	112.27	5.00	9.99
12	氧乐果	12.13	155.9→110.0	109.9→79.0	$Y=0.006565X - 9.011298E-004$	0.9971	10.018	90.2	50.09	96.4	100.18	103.00	5.01	10.02
13	四氯硝基苯	12.37	260.9→203.0	214.9→179.0	$Y=0.017389X - 0.001022$	0.9998	10.018	87.4	50.09	100.3	100.18	105.04	5.01	10.02
14	虫线磷	12.42	143.0→79.0	107.1→79.0	$Y=0.039776X - 0.001676$	0.9996	9.988	95.6	49.94	102.7	99.88	109.39	4.99	9.99
15	仲丁威	12.45	121.0→77.0	121.0→103.1	$Y=0.206844X - 0.012961$	0.9994	10.02	119.3	50.1	118.5	100.2	124.70	5.01	10.02
16	残杀威	12.52	110.0→63.0	110.0→64.0	$Y=0.056794X - 0.005181$	0.9955	10.162	128.7	50.81	116.6	101.62	141.94	5.08	10.16
17	环草敌	12.94	154.1→83.1	83.0→55.1	$Y=0.076096X - 0.003394$	0.9999	10.052	108.8	50.26	107.2	100.52	108.87	5.03	10.05
18	灭线磷	12.95	157.9→97.0	157.9→114.0	$Y=0.037351X - 0.002375$	0.9992	10.008	109.4	50.04	110.2	100.08	109.54	5.00	10.01
19	二溴磷	13.42	108.9→79.0	144.9→109.0	$Y=0.002514X - 2.504584E-004$	0.9955	10.038	127.8	50.19	129.1	100.38	120.19	5.02	10.04
20	甲拌磷	14.16	260.0→75.0	121.0→65.0	$Y=0.005082X - 6.167953E-004$	0.9979	10.114	106.9	50.57	105.9	101.14	102.09	5.06	10.11
21	六氯苯	14.53	283.8→213.9	248.9→214.0	$Y=0.055487X - 0.003018$	0.9995	10.044	98.2	50.22	95.7	100.44	100.74	5.02	10.04
22	氯硝胺	14.71	206.1→176.0	176.1→148.0	$Y=0.031433X - 0.001582$	0.9997	10.02	105.3	50.1	106.4	100.2	109.47	5.01	10.02
23	乐果	14.82	86.9→46.0	92.9→63.0	$Y=0.021089X - 0.001678$	0.9991	9.992	109.4	49.96	107.1	99.92	117.81	5.00	9.99
24	西玛津	15.02	201.1→173.1	173.0→172.1	$Y=0.019691X - 0.001067$	0.9997	10.058	106.4	50.29	105.3	100.58	107.93	5.03	10.06
25	克百威	15.14	164.2→149.1	149.1→77.1	$Y=0.006624X - 7.545219E-004$	0.9841	10	100.4	50	105.9	100	103.60	5.00	10.00
26	绿谷隆	15.21	214.0→61.0	126.0→99.0	$Y=0.006031X - 4.709811E-004$	0.9985	10.088	102.4	50.44	106.9	100.88	116.37	5.04	10.09
27	莠去津	15.25	214.9→58.1	200.0→94.0	$Y=0.016968X - 0.001068$	0.9994	10.242	106.1	51.21	104.6	102.42	109.39	5.12	10.24

表 1(续)

编号	化合物	保留时间 /min	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	回归方程	相关系数 (r <sup>2</sup> )	加入量 0.01 mg/kg		加入量 0.05 mg/kg		加入量 0.10 mg/kg		检出限 LOD/(μg/kg)	定量限 LOQ/(μg/kg)
							加标浓度 / (ng/mL)	回收率 /%	加标浓度 / (ng/mL)	回收率 /%	加标浓度 / (ng/mL)	回收率 /%		
28	异噁草酮	15.33	125.0→89.0	204.1→107.1	Y=0.121334X-0.0007021	0.9995	9.98	109.0	49.9	108.0	99.8	108.64	4.99	9.98
29	扑灭津	15.43	214.2→172.2	229.1→58.1	Y=0.046930X-0.002703	0.9995	10.006	107.8	50.03	106.3	100.06	109.66	5.00	10.01
30	五氯硝基苯	15.72	249.0→214.0	236.9→142.9	Y=0.021221X-0.001074	0.9997	10.028	103.0	50.14	101.8	100.28	107.74	5.01	10.03
31	噻霉胺	16.01	198.0→183.1	198.0→118.1	Y=0.03876X+0.003493	0.9992	9.982	108.1	49.91	106.0	99.82	106.63	4.99	9.98
32	磷胺	16.35	127.0→109.0	127.0→95.0	Y=0.002883X-1.913945E-004	0.9955	9.984	110.9	49.92	109.2	99.84	113.93	9.98	19.96
33	二嗪磷	16.36	137.1→84.0	137.1→54.0	Y=0.031141X-0.001593	0.9996	10.01	108.4	50.05	109.3	100.1	108.19	5.01	10.01
34	甲基对氧磷	16.45	229.9→106.1	108.9→79.0	Y=0.003591X-3.661448E-004	0.9954	10	108.9	50	109.6	100	119.60	5.00	10.00
35	氯唑磷	16.82	161.0→119.1	161.0→146.0	Y=0.041295X-0.002306	0.9991	10.076	108.0	50.38	109.6	100.76	107.43	5.04	10.08
36	抗蚜威	17.32	238.0→166.2	166.0→55.1	Y=0.029215X-0.001964	0.9984	10.034	100.4	50.17	99.5	100.34	101.91	5.02	10.03
37	敌草净	17.56	213.0→58.1	213.0→171.2	Y=0.023025X-0.001673	0.9991	10.058	104.1	50.29	103.8	100.58	105.81	5.03	10.06
38	敌稗	17.66	161.0→99.0	161.0→90.0	Y=0.045910X-0.003511	0.9985	10.03	101.0	50.15	99.6	100.3	102.54	5.02	10.03
39	除线磷	17.71	278.9→222.9	222.9→204.9	Y=0.053039X-0.004127	0.9969	10	94.4	50	94.9	100	100.67	5.00	10.00
40	甲基对硫磷	18.04	262.9→109.0	125.0→47.0	Y=0.032079X-0.003431	0.9950	10.002	91.7	50.01	92.6	100.02	101.01	5.00	10.00
41	甲基毒死蜱	18.04	285.9→92.9	124.9→47.0	Y=0.026403X-0.002527	0.9956	10.066	93.6	50.33	94.4	100.66	100.31	5.03	10.07
42	乙炔菌核利	18.05	187.0→124.0	197.9→145.0	Y=0.049113X-0.001331	0.9996	9.964	110.6	49.82	109.4	99.64	107.50	9.96	19.92
43	马拉氧磷	18.20	126.9→99.0	98.9→71.0	Y=0.008523X-0.001606	0.9970	9.974	122.3	49.87	142.8	99.74	160.57	9.97	19.94
44	甲基枯磷	18.20	265.0→250.0	124.9→47.0	Y=0.046076X-0.002696	0.9996	10.106	105.1	50.53	106.1	101.06	105.04	5.05	10.11
45	秀灭净	18.39	227.0→58.1	185.0→170.0	Y=0.017446X-0.001328	0.9976	10.034	101.4	50.17	99.2	100.34	104.47	5.02	10.03
46	扑草净	18.55	226.0→184.2	199.0→184.1	Y=0.028712X-0.002631	0.9982	10.036	97.9	50.18	96.6	100.36	106.36	5.02	10.04
47	杀螟硫磷	19.10	277.0→260.1	125.1→47.0	Y=0.010418X-7.693627E-004	0.9953	10.034	99.1	50.17	98.8	100.34	102.20	5.02	10.03
48	甲基嘧啶磷	19.24	290.0→125.0	232.9→151.0	Y=0.016605X-0.001485	0.9956	9.984	92.0	49.92	94.9	99.84	95.18	4.99	9.98
49	禾草丹	19.49	100.0→72.0	124.9→89.0	Y=0.137902X-0.010082	0.9952	10.028	105.5	50.14	104.8	100.28	106.73	5.01	10.03
50	艾氏剂	19.51	262.9→192.9	254.9→220.0	Y=0.25993X-0.002442	0.9961	10.01	102.0	50.05	98.4	100.10	101.48	5.01	10.01
51	异丙净	19.52	255.1→222.1	255.1→180.1	Y=0.024705X-0.002742	0.9958	10	103.4	50	100.8	100.00	103.68	5.00	10.00
52	马拉硫磷	19.58	126.9→99.0	172.9→99.0	Y=0.050219X-0.003891	0.9953	9.996	106.4	49.98	106.6	99.96	107.98	5.00	10.00
53	倍硫磷	19.83	278.0→109.0	124.9→47.0	Y=0.021846X-0.002632	0.9971	10.016	97.3	50.08	99.2	100.16	99.45	5.01	10.02
54	毒死蜱	19.92	196.9→169.0	198.9→171.0	Y=0.048958X-0.003006	0.9969	9.984	108.5	49.92	107.9	99.84	108.93	4.99	9.98
55	对硫磷	19.94	290.9→109.0	138.9→109.0	Y=0.216186X-0.014638	0.9969	9.978	107.8	49.89	103.5	99.78	106.57	4.99	9.98
56	三氯杀螨醇	19.94	139.0→111.0	139.0→75.0	Y=0.011674X-0.001130	0.9959	10.012	90.8	50.06	90.5	100.12	92.82	5.01	10.01
57	三唑酮	20.03	208.0→181.1	128.0→65.0	Y=0.024096X-0.001582	0.9977	10.03	103.6	50.15	102.2	100.30	104.60	5.02	10.03
58	水胺硫磷	20.17	135.9→108.0	120.0→92.0	Y=0.036276X-0.003051	0.9968	10.066	108.6	50.33	106.7	100.66	110.00	5.03	10.07
59	噻菌环胺	20.83	225.2→224.3	224.2→208.2	Y=0.087264X-0.007522	0.9954	10.014	104.0	50.07	102.6	100.14	105.11	5.01	10.01
60	甲基异柳磷	20.92	199.0→121.0	121.0→65.0	Y=0.083881X-0.006387	0.9978	9.986	111.6	49.93	110.4	99.86	99.86	4.99	9.99

表1(续)

编号	化合物	保留时间 /min	定量离子 (m/z)	定性离子(m/z)	回归方程	相关系数 (r <sup>2</sup> )	加入量 0.01 mg/kg		加入量 0.05 mg/kg		加入量 0.10 mg/kg		检出限 LOD/(μg/kg)	定量限 LOQ/(μg/kg)
							加标浓度 (ng/mL)	回收率 /%	加标浓度 (ng/mL)	回收率 /%	加标浓度 (ng/mL)	回收率 /%		
61	二甲戊灵	21.12	251.8→162.2	161.9→161.1	$Y=0.011506X-9.829413E-004$	0.9951	9.924	94.6	49.62	92.7	99.24	4.96	9.92	
62	戊菌唑	21.14	248.0→157.1	159.0→89.0	$Y=0.037149X-0.003275$	0.9961	9.976	92.9	49.88	93.3	99.76	4.99	9.98	
63	硫环磷	21.43	196.0→140.0	168.0→140.0	$Y=0.021737X-0.001393$	0.9958	10.088	113.2	50.44	108.2	100.88	5.04	10.09	
64	地胺磷	21.39	196.0→139.9	140.0→60.0	$Y=0.012419X-0.001009$	0.9961	10.028	105.7	50.14	97.1	100.28	5.01	10.03	
65	毒虫畏	21.48	266.9→159.1	268.9→161.0	$Y=0.018510X-0.002217$	0.9952	9.99	98.8	49.95	92.8	99.9	5.00	9.99	
66	三唑醇	21.56	168.0→70.0	128.0→65.0	$Y=0.018194X-0.001553$	0.9958	9.946	110.2	49.73	106.6	99.46	4.97	9.95	
67	氟虫脲	21.57	366.8→212.8	368.8→214.8	$Y=0.005732X-4.272178E-004$	0.9953	10.03	107.2	50.15	101.3	100.3	5.02	10.03	
68	腐霉利	21.76	96.0→67.1	96.0→53.1	$Y=0.146586X+0.004201$	0.9972	10.012	107.6	50.06	103.8	100.12	5.01	10.01	
69	丁草胺	22.63	188.1→160.2	176.1→147.1	$Y=0.019043X-0.001287$	0.9973	10	105.9	50	103.0	100.0000	5.00	10.00	
70	杀螨酯	22.79	175.0→111.0	111.0→75.0	$Y=0.199838X-0.012354$	0.9967	10.012	106.5	50.06	104.3	100.12	5.01	10.01	
71	敌草胺	22.88	128.0→72.1	128.0→100.1	$Y=0.048333X-0.003802$	0.9963	9.996	102.5	49.98	100.6	99.96	5.00	10.00	
72	氟酰胺	23.06	173.0→145.1	173.0→95.0	$Y=0.228375X-0.019520$	0.9990	10.014	101.5	50.07	97.7	100.14	5.01	10.01	
73	丙硫磷	23.11	266.9→239.0	113.0→94.9	$Y=0.021261X-0.001798$	0.9966	10.046	91.5	50.23	90.8	100.46	5.02	10.05	
74	稻瘟灵	23.18	162.1→85.0	162.1→134.0	$Y=0.066983X-0.004690$	0.9984	10.06	110.7	50.3	108.5	100.60	5.03	10.06	
75	丙溴磷	23.22	207.9→63.0	207.9→98.9	$Y=0.015036X-0.001272$	0.9980	10.134	108.6	50.67	109.1	101.34	5.07	10.13	
76	狄氏剂	23.31	262.9→193.0	262.9→191.0	$Y=0.016104X-0.001333$	0.9974	10	94.7	50	93.7	100.00	5.00	10.00	
77	咯菌腈	23.32	248.0→154.1	248.0→127.1	$Y=0.041221X-0.005411$	0.9982	10.028	92.1	50.14	88.8	100.28	5.01	10.03	
78	噁草酮	23.59	174.9→112.0	174.9→76.0	$Y=0.106965X-0.006962$	0.9992	10.07	109.4	50.35	107.2	100.70	5.04	10.07	
79	2,4-滴涕滴	23.64	235.0→165.2	237.0→165.2	$Y=0.181311X-0.014432$	0.9976	9.97	96.5	49.85	94.4	99.70	4.99	9.97	
80	腊菌唑	23.65	179.0→125.1	179.0→90.0	$Y=0.070579X-0.004984$	0.9980	10.024	106.1	50.12	102.3	100.24	5.01	10.02	
81	醚菌酯	23.99	116.0→89.0	116.0→63.0	$Y=0.146378X-0.011248$	0.9980	10.022	106.9	50.11	105.7	100.22	5.01	10.02	
82	噁唑啉	24.10	177.1→130.0	105.0→77.1	$Y=0.020025X-0.001538$	0.9979	10.032	102.8	50.16	107.2	100.32	5.02	10.03	
83	环丙唑醇	24.11	139.0→111.0	139.0→75.0	$Y=0.073520X-0.005365$	0.9970	9.992	100.4	49.96	105.3	99.92	5.00	9.99	
84	吡氟禾草灵	24.38	281.9→91.0	281.9→238.0	$Y=0.017410X-0.001427$	0.9972	10.148	98.7	50.74	106.9	101.48	5.07	10.15	
85	苯草醚	24.86	212.1→182.2	212.1→155.1	$Y=0.019174X-0.001573$	0.9962	9.992	99.6	49.96	96.3	99.92	5.02	10.03	
86	4,4'-滴滴涕	24.85	234.9→165.1	199.0→163.1	$Y=0.090220X-0.006609$	0.9962	9.988	100.4	49.94	98.9	99.88	5.02	10.04	
87	噁霜灵	25.02	163.0→132.1	163.0→117.1	$Y=0.054633X-0.004066$	0.9977	10.032	102.7	50.16	101.8	100.32	5.00	10.00	
88	乙硫磷	25.11	230.9→129.0	152.9→96.9	$Y=0.032747X-0.002440$	0.9983	10.238	100.8	51.19	99.2	102.38	10.00	20.00	
89	三唑磷	25.56	161.2→134.2	161.2→91.0	$Y=0.015533X-0.001127$	0.9973	10.004	103.0	50.02	103.0	100.04	5.00	10.00	
90	苯霜灵	25.90	148.0→77.0	148.0→105.1	$Y=0.070801X-0.005380$	0.9974	9.982	112.8	49.91	111.2	99.82	5.00	10.00	
91	敌瘟磷	25.94	108.9→65.1	172.9→109.0	$Y=0.036787X-0.003129$	0.9980	10.06	127.2	50.3	124.0	100.60	4.99	9.97	
92	丙环唑	26.23	172.9→145.0	172.9→74.0	$Y=0.099319X+0.001340$	0.9998	10.046	114.2	50.23	112.0	100.46	5.00	9.99	

表 1(续)

编号	化合物	保留时间 /min	定量离子 (m/z)	定性离子(m/z)	回归方程	相关系数 (r <sup>2</sup> )	加入量 0.01 mg/kg		加入量 0.05 mg/kg		加入量 0.10 mg/kg		检出限 LOQ(μg/kg)	定量限 LOQ(μg/kg)
							加标浓度 (ng/mL)	回收率 /%	加标浓度 (ng/mL)	回收率 /%	加标浓度 (ng/mL)	回收率 /%		
93	脞菌酯	26.40	116.0→89.0	116.0→63.0	Y=0.135864X-2.094499E-004	0.9997	10.14	115.7	50.7	114.8	101.40	115.70	5.01	10.01
94	戊唑醇	26.66	250.0→125.0	125.0→89.0	Y=0.036680X-0.002847	0.9976	9.97	111.4	49.85	111.0	99.70	113.05	5.02	10.05
95	禾草灵	26.84	253.0→162.1	339.9→252.9	Y=0.023320X-0.001669	0.9986	10.018	102.4	50.09	102.0	100.18	103.13	5.03	10.06
96	增效醚	27.12	176.1→103.1	176.1→131.1	Y=0.057928X-0.004164	0.9977	10.038	106.3	50.19	103.7	100.38	106.05	5.07	10.13
97	氟环唑	27.31	192.0→138.1	192.0→111.0	Y=0.062425X-0.004611	0.9986	9.988	108.2	49.94	106.3	99.88	108.22	5.00	10.00
98	异菌脲	27.71	187.0→124.0	313.8→55.9	Y=0.003722X-3.024227E-004	0.9967	9.98	125.3	49.9	109.3	99.80	117.10	5.01	10.03
99	联苯菊酯	28.22	181.2→165.2	181.2→166.2	Y=0.250994X-0.016352	0.9967	10.028	107.2	50.14	104.9	100.28	106.77	5.01	10.02
100	甲氧菊酯	28.42	207.9→181.0	181.1→152.1	Y=0.011240X-0.001856	0.9964	19.96	113.4	99.8	110.8	199.60	112.73	5.01	10.02
101	吡蚜胺	28.52	275.9→171.1	332.9→171.0	Y=0.028486X-0.005372	0.9952	10.018	81.9	50.09	80.9	100.18	82.80	5.00	9.99
102	莎草磷	28.73	225.9→184.0	225.9→157.0	Y=0.010282X-8.324000E-004	0.9967	10	105.1	50	102.2	100.00	105.20	4.99	9.98
103	伏杀硫磷	29.29	182.0→111.0	182.0→75.1	Y=0.034212X-0.002808	0.9961	9.976	111.0	49.88	107.2	99.76	109.62	5.00	10.00
104	溴苯腈	29.36	171.0→77.1	171.0→51.0	Y=0.043063X-0.002997	0.9986	10.008	114.9	50.04	113.2	100.08	115.28	5.04	10.08
105	氟氯菊酯	30.00	197.0→141.0	181.1→152.0	Y=0.018870X-0.001328	0.9979	10.068	114.8	50.34	113.4	100.68	114.10	5.03	10.07
106	吡菌酯	30.55	221.0→193.1	232.0→204.1	Y=0.025741X-0.002055	0.9961	10	107.0	50	105.1	100.00	106.82	5.00	10.00
107	氯菊酯	31.62	183.1→168.1	183.1→153.1	Y=0.019329X-0.001195	0.9977	10.12	107.7	50.6	104.7	101.20	107.87	5.06	10.12
108	哒螨灵	31.68	147.2→117.1	147.2→132.2	Y=0.091064X-0.006711	0.9977	10.004	119.3	50.02	116.7	100.04	119.93	5.00	10.00
109	氟啶唑	31.82	340.0→298.0	340.0→107.8	Y=0.011261X-9.222636E-004	0.9968	10.04	107.7	50.2	105.3	100.40	107.02	5.02	10.04
110	敌噁磷	32.11	271.0→96.9	124.9→96.9	Y=0.003453X-2.088299E-004	0.9987	10.032	107.7	50.16	105.1	100.32	110.07	10.03	20.06
111	腈苯唑	32.54	128.9→102.1	197.9→129.0	Y=0.080506X-0.003943	0.9982	9.986	116.7	49.93	107.5	99.86	113.87	4.99	9.99
112	氟氯菊酯	32.86	162.9→90.9	162.9→127.0	Y=0.016396X-8.916161E-004	0.9978	10.01	120.1	50.05	114.7	100.10	117.33	5.01	10.01
113	氟氯菊酯	33.48	163.0→91.0	181.0→152.1	Y=0.017088X-5.035198E-004	0.9951	10.202	123.4	51.01	115.8	102.02	118.63	5.10	10.20
114	氟戊菊酯	35.18	167.0→125.1	181.0→152.1	Y=0.040733X-0.005829	0.9961	19.94	114.6	99.7	113.2	199.40	113.95	9.97	19.94
115	苯醚甲环唑	35.83	322.8→264.8	264.9→139.0	Y=0.019994X-0.001410	0.9989	10.012	106.6	50.06	106.6	100.12	108.33	5.01	10.01
116	溴氰菊酯	36.37	252.9→93.0	181.0→152.1	Y=0.003296X-2.490977E-004	0.9974	10.03	122.1	50.15	121.8	100.30	119.75	5.02	10.03

表 2 不同提取溶剂的提取率( $n=3$ )  
Table 2 Extraction rates of different extraction solvents ( $n=3$ )

提取率/%	丙酮		乙酸乙酯		甲醇		乙腈	
	农药数量/种	比例/%	农药数量/种	比例/%	农药数量/种	比例/%	农药数量/种	比例/%
< 75	34	15.3	41	18.5	83	37.4	1	0.45
75~120	175	78.8	165	74.3	130	58.6	217	97.7
> 120	13	5.9	16	7.2	9	4.1	4	1.8

本研究通过比较基质配制的标准溶液的响应值和纯溶剂配制的标准溶液的响应值来确定基质效应大小,对黄瓜和苹果中 222 种农药的基质效应进行考察,结果显示,苹果和黄瓜样品中 30%以上的目标物的基质效应在 100%~120%之间,有 50%以上的目标物基质效应在 120%~150%之间,剩余不到 10%的目标物的基质效应 > 150%,基质配制标准溶液响应较大程度增大,表现为基质增强效应。究其原因,主要是在纯溶剂中,目标物易与色谱柱上的活性位点结合,从而检测器检测到的目标物含量降低,而果蔬样品中含有大量有机酸、糖类、色素等不易挥发性的物质可与这些活性位点结合,从而降低目标物与活性位点的结合机率,使得目标物进入检测器的含量增加,产生基质增强效应。因此在本研究中采用空白基质配制标准曲线,以减小基质效应对化合物测定结果的影响。

## 2.4 方法学验证

### 2.4.1 线性范围、检出限和定量限

参考 GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》的要求,分别用黄瓜、苹果空白基质溶液配制 1.0 mL 质量浓度系列为 0.005~0.200 mg/L 的 222 种农残混合标准溶液,在标准溶液中加入 50  $\mu$ L 内标工作液,在 dMRM 模式下进行测定,内标法定量。绘制的标准曲线以每种化合物的峰面积和内标峰面积比为纵坐标( $Y$ )、对应的质量浓度与内标质量浓度比为横坐标( $X$ )。结果表明,在 0.005~0.200 mg/L 质量浓度范围内 220 种农药均成良好的线性关系,相关系数( $r^2$ 均 > 0.9900),另外乙酰甲胺磷  $r^2$  为 0.9712,克百威  $r^2$  为 0.9814。以信噪比( $S/N$ )约为 3 和 10 时空白样品添加浓度得出方法的检出限(limit of detection, LOD)为 0.005~0.010 mg/kg,定量限(limit of quantitation, LOQ)为 0.01~0.02 mg/kg,均符合国内外法规的相关残留限量的要求。

### 2.4.2 方法回收率与精密度

在选取的空白样品(黄瓜、苹果)中,添加浓度分别为 0.01、0.05 mg/kg、0.10 mg/kg 的 222 种农药混合标准溶液,做加标回收实验,每个添加浓度重复测定 6 次。实验结果表明,其中 216 种农药的回收率为 90%~120%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.2%~8.9%;磷胺、

马拉氧磷、敌瘟磷农药的回收率大于 120%,RSD 大于 10%,这 3 种农药的基质效应表现为明较大程度增强,而采用基质配标未能完全消除基质效应,故回收率偏大;安硫磷、吡螨胺农药的回收率低于 90%,RSD 大于 10%,由于这两种农药对气相惰性要求很高,很容易被衬管吸附从而导致回收率偏低;灭菌磷农药的回收率为 20%,RSD 大于 20%。由于灭菌磷的沸点高达 400  $^{\circ}$ C,而进样口设定温度为 280  $^{\circ}$ C,不能将其完全气化,导致回收率很低。

### 2.4.3 实际样品检测

用本研究所建方法对市场上在售的多种水果蔬菜共 1500 例样品进行测定,在不同种类的蔬菜水果中均检测到不同浓度农药残留,其中以柑橘中的丙溴磷、韭菜中的腐霉利、毒死蜱居多,浓度范围在 0.02~5.00 mg/kg。

## 3 结果与讨论

本研究建立的水果、蔬菜中 222 种农药的快速定量分析的方法操作简单、快速、检出限低,只需要对果蔬样品进行 1 次前处理,即可在 40.5 min 完成 222 种农药残留分析,满足了日常大量水果、蔬菜样品中多农药残留的快速筛查和确证检测。

## 参考文献

- [1] 熊含鸿,洪泽淳,李南,等. 2017 年广东省示范超市蔬菜中农药残留调查及风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(12): 2928-2934.  
XIONG HH, HONG ZC, LI N, *et al.* Analysis and risk assessment of pesticide residues in vegetable at model market in Guangdong province in 2017 [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(12): 2928-2934.
- [2] 黄婷,易吉平,曾明,等. 农药除草剂雄性生殖毒性研究进展[J]. 实用预防医学, 2015, 22(4): 508-510.  
HUANG T, YI JP, ZENG M, *et al.* Research progress on male reproductive toxicity induced by herbicides [J]. *Pract Prev Med*, 2015, 22(4): 508-510.
- [3] 蒋雪松,王维琴,许林云,等. 农产品/食品中农药残留快速检测方法研究进展[J]. 农业工程学报, 2016, 32(20): 267-274.  
JIANG XS, WANG WQ, XU LY, *et al.* Research progress on rapid detection of pesticide residues in agricultural products/foodstuffs [J]. *Trans Chin Soc Agric Eng*, 2016, 32(20): 267-274.
- [4] 刘娟,刘雪. 我国果蔬农药残留现状研究的文献综述[J]. 现代经济信息, 2019, (24): 328-329.  
LIU J, LIU X. Literature review on pesticide residues in fruits and



- vegetables in China [J]. *Mod Econ Inf*, 2019, (24): 328–329.
- [5] 汤凯洁, 汤坚, 顾小红, 等. 分子印迹固相萃取技术在食品农药残留分析中的应用[J]. *食品与发酵工业*, 2007, 33(9): 156–169.  
TANG KJ, TANG J, GU XH, *et al.* Application of molecularly imprinted solid phase extraction in the analysis of pesticide residues in food [J]. *Food Ferment Ind*, 2007, 33(9): 156–169.
- [6] VAZQUEZ PP, MUGHARI AR, GALERA M. Solid-phase microextraction (SPME) for the determination of pyrethroids in cucumber and Watermelon using liquid chromatography combined with post-column photochemically induced fluorimetry derivatization and fluorescence detection [J]. *Anal Chim Acta*, 2008, 607(1): 74–82.
- [7] 钟志凌, 唐吉旺. 基于 QuEChERS 净化-气相色谱法同时测定蔬菜中 6 种有机磷类农药残留[J]. *分析测试技术与仪器*, 2019, 25(1): 26–31.  
ZHONG ZL, TANG JW. Determination of six organophosphorus pesticide residues in vegetables using QuEChERS purification coupled with gas chromatography [J]. *Anal Test Technol Instrum*, 2019, 25(1): 26–31.
- [8] 王飞, 宓捷波, 李淑静, 等. 改良的 QuEChERS 样本前处理/高效液相色谱-串联质谱法检测猪肉中四环素类兽药的残留[J]. *分析测试学报*, 2017, 36(2): 272–275.  
WANG F, MI JB, LI SJ, *et al.* Determination of tetracyclines residues in pork by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with modified QuEChERS sample pretreatment [J]. *J Instrum Anal*, 2017, 36(2): 272–275.
- [9] 颜鸿飞, 张帆, 陈练, 等. 在线凝胶渗透色谱-三重四级杆气质联用法同时测定橄榄油中 72 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(1): 166–176.  
YAN HF, ZHANG F, CHEN L, *et al.* Determination of 72 pesticide residues in olive oil by online gel permeation chromatography gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(1): 166–176.
- [10] 邓小娟, 李文斌, 晋立川, 等. QuEChERS-气相色谱法测定牛奶中 24 种有机氯及菊酯类农药残留[J]. *食品科学*, 2016, (18): 141–145.  
DENG XJ, LI WB, JIN LC, *et al.* Determination of 24 organochlorine and pyrethroid pesticide residues in milk by modified QuEChERS method and gas chromatography [J]. *J Food Sci*, 2016, (18): 141–145.
- [11] 陈丽娟, 杨方, 李捷, 等. 二步净化-气相色谱-串联质谱测定茶叶中 22 种农药残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(5): 1354–1363.  
CHEN LJ, YANG F, LI J, *et al.* Determination of multi-pesticide residues in tea by two-step clean-up and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(5): 1354–1363.
- [12] 景赞, 刘超, 胡丹, 等. QuEChERS-三重四级杆气质法测定香菇酱中农药残留[J]. *中国调味品*, 2019, 44(7): 141–143.  
JING Z, LIU C, HU D, *et al.* Determination of pesticide residues in lentinus edodes paste by QuEChERS-triple quadrupole gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin Cond*, 2019, 44(7): 141–143.
- [13] 马妍, 李薇, 程家丽, 等. 气相色谱法测定蔬菜中敌百虫及其降解产物敌敌畏农药残留[J]. *中国卫生检验杂志*, 2018, 28(14): 1676–1679.  
MA Y, LI W, CHENG JL, *et al.* Determination of trichlorfon pesticide residues in vegetables and its degradation product (dichlorvos) by gas chromatography method [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2018, 28(14): 1676–1679.
- [14] 戚文华, 李莺, 王毅红, 等. 气相色谱-串联质谱法测定鲜香菇中 25 种有机磷类农药残留[J]. *中国瓜菜*, 2019, 32(2): 18–22.  
QI WH, LI Y, WANG YH, *et al.* Determination of 25 organophosphorus pesticide residues in shiitake by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *China Cucurbits Veg*, 2019, 32(2): 18–22.
- [15] 钟韵梅, 丛梅梅, 牟善婷, 等. QuEChERS-气相色谱-质谱联用法快速检测植物源性食品中 24 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(10): 3132–3137.  
ZHONG YM, CONG MM, MOU ST, *et al.* Determination of 24 kinds of pesticide residues in plant-derived foods by QuEChERS-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(10): 3132–3137.
- [16] 王建芳, 李斌, 赵彤, 等. QuEChERS-高效液相色谱法同时检测茶鲜叶和乌龙茶中 4 种农药残留[J]. *食品科技*, 2017, 42(8): 306–313.  
WANG JF, LI B, ZHAO T, *et al.* Residue analysis of four pesticides in oolong tea and fresh tea leaves using QuEChERS method coupled with high-performance liquid chromatography [J]. *Food Sci Technol*, 2017, 42(8): 306–313.
- [17] 周霞, 陈万勤, 陈晶燕, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定春笋中 4 种农药残留[J]. *中国食品卫生杂志*, 2018, 30(5): 486–490.  
ZHOU X, CHEN WQ, CHEN JY, *et al.* Determination of 4 pesticide residues in bamboo shoots by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Food Hyg*, 2018, 30(5): 486–490.
- [18] 舒蓉, 易凤, 刘家良, 等. 气相色谱-三重四级杆串联质谱技术的研究进展[J]. *化学工程与装备*, 2016, (10): 196–198.  
SHU R, YI F, LIU JL, *et al.* Research progress of gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. *Chem Eng Eq*, 2016, (10): 196–198.
- [19] 张伟彪, 顾亚萍, 曾定玲, 等. 三种常用溶剂对 98 种农残检测结果稳定性的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(16): 236–242.  
ZHANG WB, GU YP, ZENG DL, *et al.* Study on the stability of 98 pesticide standards in three common solvents [J]. *Food Ferment Ind*, 2020, 46(16): 236–242.
- [20] 何泳标. 食品中有机氯农药残留分析前处理技术研究进展[J]. *现代食品*, 2018, (7): 130–132, 135.  
HE YB. Advances in pretreatment technologies for organochlorine pesticide residues in food [J]. *Mod Food*, 2018, (7): 130–132, 135.
- [21] 邱世婷, 蒲凤琳, 侯雪, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定 9 种绿叶类蔬菜中 36 种农药多残留的基质效应[J]. *农药学报*, 2018, 20(5): 661–667.  
QIU ST, PU FL, HOU X, *et al.* Matrix effects in the analysis of 36 pesticides residues in nine kinds of green leafy vegetables by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Pestic Sci*, 2018, 20(5): 661–667.

(责任编辑: 郑 丽 于梦娇)

## 作者简介



李 敏, 硕士, 初级药师, 主要研究方向为食品药品质量与安全  
E-mail: 1029940364@qq.com



张亚锋, 硕士, 副主任药师, 主要研究方向为药品及食品质量分析。  
E-mail: 27327242@qq.com