

基于 PRiME-HLB 的超高效液相色谱-串联质谱法 测定蔬菜中 43 种农药残留

杜 瑞, 高海东, 高火亮, 万丽斌*

(河南省商业科学研究所有限责任公司, 郑州 450002)

摘 要: 目的 建立基于 PRiME-HLB 的超高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 43 种农药残留的分析方法。

方法 称取 10 g 蔬菜样品(西红柿、黄瓜、菠菜、红辣椒、生姜、韭菜、葱、土豆), 以乙腈为溶剂, 加入 QuEChERS 盐包(4 g 无水 MgSO_4 、1 g NaCl 、0.5 g 柠檬酸氢二钠、1 g 柠檬酸钠)进行萃取, 采用 PRiME-HLB 固相小柱免活化净化, 与超高效液相色谱-串联质谱技术联用, 实现蔬菜中多农药残留的分析测定。**结果** PRiME-HLB 固相小柱能够有效降低蔬菜样品中复杂基质对农药残留检测的影响, 其中 70% 的农药化合物属于弱基质效应; 43 种农药分子在 5~200 $\mu\text{g/L}$ 的质量浓度范围内具有良好的线性关系, 相关系数(r^2)均大于 0.993; 在实际样品中的加标回收率为 55%~122%, 相对标准偏差为 0.2%~19.1%; 最低定量限均小于 6 $\mu\text{g/kg}$ 。**结论** 该方法操作灵敏、准确可靠, 能够用于不同种类蔬菜中多种农药残留量的准确测定。

关键词: QuEChERS; PRiME-HLB; 蔬菜; 超高效液相色谱-串联质谱法; 农药残留

Determination of 43 kinds of pesticide residues in vegetables by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry based on PRiME-HLB

DU Rui, GAO Hai-Dong, GAO Huo-Liang, WAN Li-Bin*

(Henan Commerce Science Institute Co., Ltd., Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 43 kinds of pesticide residues in vegetables by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry based on PRiME-HLB.

Methods The 10 g of vegetable samples (tomato, cucumber, spinach, red pepper, ginger, leek, onion, potato) were weighed and extracted with QuEChERS salt (4 g anhydrous MgSO_4 , 1 g NaCl , 0.5 g disodium hydrogen citrate, 1 g sodium citrate) in acetonitrile as solvent. Using PRiME-HLB solid phase small column without activation purification, combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, the determination of multiple pesticide residues in vegetables was realized. **Results** PRiME-HLB solid phase column could effectively reduce the influence of complex matrix on the detection of pesticide residues in vegetable samples, and 70% of pesticide compounds belonged to weak matrix effect. The 43 kinds of pesticide molecules showed good linear relationships in the mass concentration range of 5~200 $\mu\text{g/L}$, and the correlation

基金项目: 河南省科学院基本科研业务费项目(200611085)

Fund: Supported by Henan Academy of Sciences Fundamental Research Project (200611085)

*通信作者: 万丽斌, 博士, 主要研究方向为食品质量安全及检测。E-mail: lbwan91@163.com

*Corresponding author: WAN Li-Bin, Ph.D, Henan Commerce Science Institute Co., Ltd., Zhengzhou 450002, China. E-mail: lbwan91@163.com

coefficients (r^2) were all greater than 0.993. The recoveries were 55%–122% and the relative standard deviations were 0.2%–17.0%. The minimum limits of quantification were all less than 6 $\mu\text{g/kg}$. **Conclusion** This method is sensitive, accurate and reliable, and consequently has a great application for the determination of multiple pesticide residues in different kinds of vegetables.

KEY WORDS: QuEChERS; PRiME-HLB; vegetables; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; pesticide residues

0 引 言

蔬菜生长过程中, 使用农药能够预防病虫害, 可提高蔬菜的产量和质量。但由于缺乏对农药使用的有效监管, 常存在农药不合理使用的现象, 造成蔬菜中农药的残留超标。目前, 我国农药残留检测标准主要有: NY/T 761—2008《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》, GB/T 20769—2008《水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》以及 GB 23200 系列标准。

农药残留检测的方法主要有气相色谱法(gas chromatography, GC)^[1-2]、液相色谱法(liquid chromatography, LC)^[3-4]、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[5-6]、液相色谱-质谱法(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)^[7-8]。色谱法检测农药种类单一, 容易出现假阳性结果; GC-MS 法适用于分子量小、热稳定性好的样品, 检测种类有限; LC-MS 是目前常用的方法。蔬菜中农药残留的样品前处理方法主要有液液萃取法、固相萃取法^[9]以及 QuEChERS 技术^[10-12]等。其中 QuEChERS 法操作方便, 有机溶剂消耗量小, 可以同时实现多种类农药残留分析^[13-16], 并且 QuEChERS 前处理方法已被列入食品安全国家标准中。目前市场上不同生产商开发的 QuEChERS 产品标识的填料相同, 但填料的规格差异很大, 这会造成商品化的 QuEChERS 产品净化性能各不相同, 从而导致农药残留检测结果参差不齐。在蔬菜农药残留检测实验室中, QuEChERS 产品规格及品牌多种多样。在农药残留检测过程中, 根据蔬菜的基质复杂程度以及目标物的结构性质需要选择合适规格的 QuEChERS 产品, 这会增加检测机构的劳动成本以及采购成本。PRiME-HLB 固相小柱是一种新型的反相固相吸附剂, 能够有效吸附样品中蛋白质和脂肪, 降低样品基质对检测结果的干扰; 同时对色素也有一定的吸附能力, 主要用于兽药残留检测过程中的样品前处理^[17-19]。目前, 很少有文献报道 PRiME-HLB 在蔬菜样品中农药残留检测的应用。鉴于 PRiME-HLB 优异样品基质净化能力, 本研究采用 EN15662 萃取盐包(4 g 无水 MgSO_4 、1 g

NaCl 、0.5 g 柠檬酸氢二钠、1 g 柠檬酸钠)萃取样品, 选择 PRiME-HLB 固相小柱对复杂基质进行免活化净化, 与超高效液相色谱-串联质谱(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)技术联用, 建立可同时检测蔬菜中 43 种农药残留的新方法, 以期用于多种农药残留快速检测筛查, 且作为 QuEChERS 的一种方法补充, 为相关检测部门提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器、标准品、试剂

Agilent1290-6460 超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱联用仪(美国安捷伦科技公司); 约迪 Y25 型均质仪、Vortex Genius 3 型涡旋振荡器(德国 IKA 公司); CR22N/CR21N 高速冷冻离心机(日本日立集团); Oasis PRiME-HLB (3 mL/60 mg, 美国 WATERS 公司); QuEChERS 方法包[EN 15662 法, 萃取包(MS-NMS5050): 4 g MgSO_4 (无水)、1 g NaCl 、0.5 g 柠檬酸氢二钠、1 g 柠檬酸钠)、净化包[(EN 15662 法, (15 mL, MS-9PA1210): 150 mg PSA+150 mg C_{18} +900 mg MgSO_4)、石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)](迪马科技公司); 甲苯、甲醇、乙腈、甲酸、甲酸铵(色谱纯, 德国 Merck 公司); 农残混标(10 $\mu\text{g/mL}$, 天津阿尔塔科技有限公司)。

1.2 仪器工作条件

1.2.1 液相色谱条件

Endeavors C_{18} 色谱柱(2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.8 μm); 进样体积 5 μL ; 流速 0.3 mL/min; 柱温 35 $^{\circ}\text{C}$; 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 为乙腈(含 0.1%甲酸, V:V); 梯度洗脱, 洗脱条件: 0~2.0 min, 10% B; 2.0~8.0 min, 10%~60% B; 8.0~15.0 min, 60%~100% B; 15.0~17.0 min, 100% B。

1.2.2 质谱条件

电喷雾离子源; 正离子扫描(electrospray ion source, ESI⁺); 载气温度 350 $^{\circ}\text{C}$; 干燥器流量 12 L/min; 雾化器 35 psi; 毛细管电压 4000 V; 多反应监控模式。43 种农药质谱参数见表 1。

表 1 43 种农药质谱参数
Table 1 MS parameters of 43 kinds of pesticide

农药	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	碎裂电压/V	碰撞能量/V
涕灭威	116	89*, 70	80	5, 5
3-羟基克百威	238	163*, 181	80	10, 5
阿维菌素	895.5	751.3*, 449.2	190	45, 50
倍硫磷	279	169.1*, 247	120	15, 10
吡虫啉	256.1	209.1*, 175.1	80	10, 10
丙溴磷	373	302.9*, 345	120	15, 10
哒螨灵	365	309*, 147	95	7, 25
敌敌畏	221	145*, 109	120	15, 15
啉虫脒	223.2	126*, 56	120	15, 15
毒死蜱	350	198*, 79	100	20, 35
对硫磷	292	236*, 264	120	10, 5
多菌灵	192.1	160.1*, 132.1	80	15, 20
二甲戊灵	282	212*, 194	80	5, 15
二嗪磷	305	169.1*, 153.2	160	20, 20
伏杀硫磷	368.1	182*, 322	80	10, 5
氟啶脲	540	383*, 158.2	120	15, 15
腐霉利	284	256*, 67	120	15, 30
甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	886.7	158.2*, 126.1	150	40, 40
甲胺磷	142.1	94*, 125	100	15, 10
甲拌磷	261	75*, 199	80	10, 5
甲基异柳磷	354.1	312*, 253	120	13, 14
甲萘威	202.1	145.1*, 127.1	80	10, 5
甲氰菊酯	350.2	125.2*, 97.2	120	5, 20
克百威	222.3	165.1*, 123.1	120	20, 20
乐果	230	199*, 171	80	5, 10
马拉硫磷	331	127.1*, 99	80	5, 10
咪鲜胺	376.1	308*, 266	80	10, 10
啞菌酯	404	372*, 344.1	120	10, 15
啞霉胺	200.2	107*, 183.1	120	25, 25
灭多威	163	106*, 88	80	5, 5
噻虫嗪	292.1	211.2*, 181.1	80	10, 20
三唑磷	314.1	162.1*, 286	120	20, 10
三唑酮	294.2	69*, 197.1	100	20, 15
杀螟硫磷	278	246*, 125	100	15, 15
水胺硫磷	312	270*, 236	100	9, 9
涕灭威砒	223	148*, 86	110	5, 15
涕灭威亚砒	207	132*, 89	80	5, 5
烯酰吗啉	388.1	165.1*, 301.1	120	25, 20
辛硫磷	299	77*, 129	80	20, 10
亚胺硫磷	318	160*, 133	80	10, 35
氧乐果	214	125*, 183	80	20, 5
乙酰甲胺磷	184	143*, 125	80	5, 10
异菌脲	330	288*, 245	120	10, 10

注：“*”定量离子。

1.3 样品前处理

称取 10.00 g 均质样品于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL -18 ℃的乙腈, 涡旋振荡 3 min, 加入 QuEChERS 方法

萃取盐包(4 g 无水 MgSO₄、1 g NaCl、0.5 g 柠檬酸氢二钠、1 g 柠檬酸钠), 涡旋振荡 5 min, 7000 r/min 下离心 5 min, 取上清液 3 mL, 经 PRiME-HLB 柱免活化净化, 净化液经 0.22 μm

有机膜过滤。QuEChERS 净化包(EN 15662 法, 15 mL, 向净化包(PAS+C₁₈)中分别加入 50 mg GCB (PAS+C₁₈+GCB), 50 mg GCB+1.5 mL 甲苯(PAS+C₁₈+GCB+甲苯), 取离心后上清液 6 mL, 分别加入到 3 种净化包中, 涡旋振荡 5 min, 7000 r/min 离心 5 min, 上清液过 0.22 μm 有机膜。

2 结果与分析

2.1 净化条件优化

在 LC-MS/MS 检测农药过程中, 检测结果的准确性容易受到复杂样品中基质干扰物的影响。本研究以空白菠菜为基质, 向其中加入浓度为 50 μg/kg 的农药分子, 分别选择考察了不同处理方式对蔬菜中农药残留检测的影响, 通过观察菠菜样品经不同方式净化之后的溶液颜色发现, 采用 PRiME-HLB、PSA+C₁₈+GCB 和 PSA+C₁₈+GCB+甲苯 3 种方式净化之后的样品溶液颜色接近, 均为淡绿色。而采用 PSA+C₁₈ 净化之后样品溶液颜色呈墨绿色。

无净化时大部分农药的回收率相对较低, 这是因为蔬菜中复杂的样品基质干扰物影响了目标物农药分子在质谱上的响应, 而其他 4 种净化方式下农药分子的回收率接近。在 QuEChERS 净化过程中, GCB 能有效去除样品基质中的色素、类胡萝卜素和甾醇等非极性化合物; 但 GCB 会吸附具有苯环平面结构的化合物(如多菌灵), 进而导致具有苯环平面结构的化合物的检测浓度降低。因此在加入 GCB 的同时, 要加入一定量的甲苯, 从而降低 GCB 对农药分子的吸附。PRiME-HLB 免活化净化果蔬类样时不仅能够有效除去色素、磷脂等干扰杂质, 且对平面结构的农药保持较高的回收率。以具有平面苯环结构的多菌灵为例, 无净化时其回收率为 72%, 采用 PSA+C₁₈+GCB 混合吸附剂净化时其回收率为 55%, 采用另外 3 种净化方式时其回收率均在 80%左右。

在实际样品农药残留检测过程中, 不同种类蔬菜的基质复杂程度不同, 并且其中农残化合物的种类也不同。因此, 开发基质净化程度高、对目标分析物吸附能力弱、且普适性强的前处理方法尤为重要。与传统的 QuEChERS 净化技术相比, PRiME-HLB 免活化净化小柱操作简便, 能够有效去除多种蔬菜中的复杂基质, 并且不干扰农药分子的回收检测。故本研究选择 PRiME-HLB 免活化净化小柱。

2.2 基质效应评价

基质效应(matrix effects, ME)是由样品基质引入, 造成目标物相应信号增强或减弱。在 LC-MS/MS 检测过程中, 在离子源电离条件下, 目标物发生复杂的化学反应。样品基质引入, 会干扰目标物的电离过程, 增强或抑制目标物的信号, 影响检测结果准确性^[20-21]。本文采用基质匹配和纯溶剂标准曲线, 并采用公式计算 ME:

$$ME(\%) = \left[\left(\frac{k_1}{k_2} \right) - 1 \right] * 100$$

式中 k_1 为基质标准曲线斜率, k_2 为纯溶剂标准曲线斜率。

通常 $|ME| \leq 10\%$ 时, 基质效应可以忽略不计; $10\% < |ME| < 20\%$ 时, 存在弱基质效应; $|ME| \geq 20\%$ 时, 存在强基质效应。

从图 1 中可以看出, 采用 PRiME-HLB 固相小柱净化 8 种不同蔬菜样品, 在菠菜、西红柿、黄瓜、土豆基质中, 80% 以上的农药基质影响在可接受范围内($|ME| < 20\%$)。在红辣椒、韭菜、葱、姜等蔬菜基质中, 70% 的农药的基质影响在可接受范围内($|ME| < 20\%$)。对于受基质影响大的农药, 可以通过折合回收率计算其含量。因此, 采用 PRiME-HLB 净化样品, 采用乙腈配制标准工作曲线溶液可以满足检测需求。

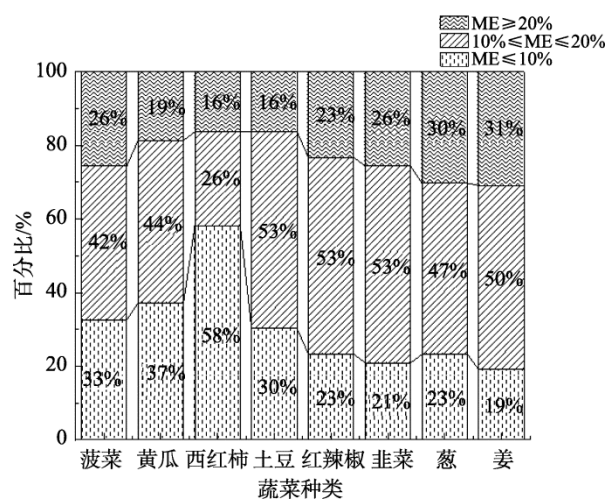


图 1 不同蔬菜基质效应

Fig.1 Matrix effects of different vegetables

2.3 方法学考察

用乙腈配制成质量浓度 5、10、20、50、100、200 μg/L 的混合标准工作溶液, 以定量离子峰面积为纵坐标, 质量分数为横坐标绘制标准工作曲线。结果表明, 地灭威等 43 种农药在 5~200 μg/L 浓度范围内呈线性关系, 相关系数 r^2 均大于 0.993, 线性方程及相关系数 r^2 见表 2。以 3 倍信噪比($S/N=3$)对应的含量作为方法的检出限(limit of detection, LOD), 以 10 倍信噪比($S/N=10$)对应的含量作为方法的定量限(limit of quantitation, LOQ)。西红柿、红辣椒、土豆等 8 种实际样品, 向其中分别加入浓度为 20、50、100 μg/kg 的农药标准品。结果表明, 43 种农药的加标回收率在 55%~122%范围, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) ($n=6$)为 0.2%~19.1%。所有农药的定量限均小于 6 μg/kg, 符合国内外标准残留限量要求。

表 2 43 种农药的保留时间、线性方程、相关系数、检出限、定量限、平均回收率和 RSDs ($n=6$)
Table 2 Retention time, linear equations, correlation coefficients, LODs, LOQs, recoveries and RSDs of 43 pesticides ($n=6$)

中文名	保留时间/min	线性方程	相关系数 r^2	100 $\mu\text{g/kg}$				50 $\mu\text{g/kg}$				20 $\mu\text{g/kg}$			
				LOD($\mu\text{g/kg}$)	LOQ($\mu\text{g/kg}$)	回收率/% (RSD)%		回收率/% (RSD)%		回收率/% (RSD)%		回收率/% (RSD)%		回收率/% (RSD)%	
						菠菜	西红柿	菠菜	黄瓜	西红柿	菠菜	黄瓜	西红柿	菠菜	黄瓜
涕灭威亚砷	1.25	$Y=747.5X-666.2$	0.998	1.0-	3.0	69 (2.8)	65 (3.5)	67 (6.7)	66 (5.4)	61 (4.8)	64 (6.7)	64 (4.2)	66 (5.2)	64 (6.7)	64 (4.2)
氧乐果	1.26	$Y=2806.5X-2726.8$	0.999	1.0	3.0	63 (4.6)	66 (4.9)	68 (2.6)	62 (3.7)	61 (4.9)	65 (8.9)	69 (4.5)	64 (6.8)	65 (8.9)	69 (4.5)
乙酰甲胺磷	1.26	$Y=4111.1X-2133.5$	0.999	2.0	5.0	64 (2.3)	65 (3.2)	64 (5.1)	65 (5.4)	67 (3.9)	69 (4.7)	64 (6.3)	65 (3.1)	69 (4.7)	64 (6.3)
甲胺磷	1.27	$Y=2279.6X+1315.4$	0.998	1.5	4.5	68 (3.9)	66 (3.7)	66 (2.3)	62 (5.4)	69 (4.8)	65 (2.6)	65 (5.1)	64 (4.9)	65 (2.6)	65 (5.1)
涕灭威砷	4.40	$Y=1607.7X-6428.6$	0.996	1.0	3.0	113 (3.1)	114 (3.2)	116 (4.1)	107 (5.1)	112 (6.2)	118 (5.7)	113 (6.8)	116 (5)	118 (5.7)	113 (6.8)
灭多威	4.74	$Y=2555.5X-3082.2$	0.997	1.0	3.0	113 (2.4)	116 (2.2)	120 (1.9)	114 (2.5)	110 (1.7)	113 (3.1)	111 (3.6)	112 (1.3)	113 (3.1)	111 (3.6)
噻虫嗪	5.35	$Y=3355.8X-4191.7$	0.999	1.0	3.5	92 (1.6)	105 (1.4)	103 (2.9)	102 (3.4)	96 (2.1)	84 (3.1)	101 (3.7)	105 (1.4)	96 (2.1)	101 (3.7)
3-羟基克百威	5.94	$Y=1772.7X-2575.8$	0.996	1.0	3.0	96 (2.0)	103 (1.4)	100 (3.2)	100 (2.9)	99 (2.6)	97 (4.2)	99 (2.2)	103 (1.5)	97 (4.2)	99 (2.2)
多菌灵	6.01	$Y=4900.2X-6250.7$	0.998	1.0	3.0	117 (5.8)	117 (1.9)	121 (4.4)	111 (2.1)	115 (6.5)	116 (2.7)	115 (3.1)	116 (3.0)	116 (2.7)	115 (3.1)
吡虫啉	6.14	$Y=1399.1X-1063.7$	0.998	1.0	2.7	81 (2.9)	88 (1.2)	83 (3.1)	84 (4.5)	82 (3.9)	80 (3.3)	80 (4.0)	82 (2.4)	82 (3.9)	80 (4.0)
乐果	6.30	$Y=8260.7X-6538.1$	0.999	1.0	4.5	94 (1.3)	91 (1.8)	101 (0.9)	93 (1.9)	94 (2.1)	89 (2.1)	85 (3.3)	97 (2.4)	89 (2.1)	85 (3.3)
啶虫脒	6.41	$Y=4744.1X-3032.3$	0.999	1.0	3.6	92 (1.6)	90 (1.6)	106 (1.2)	90 (1.6)	103 (1.6)	86 (1.1)	84 (2.8)	106 (2.1)	103 (1.6)	86 (1.1)
涕灭威	7.22	$Y=2214.7X-1721.1$	0.999	1.0	3.0	98 (1.3)	99 (1.2)	106 (1.5)	99 (2.4)	100 (3.9)	95 (3.0)	94 (3.7)	100 (2.5)	100 (3.9)	95 (3.0)
敌敌畏	7.71	$Y=1277.7X+1652.1$	0.997	1.0	4.5	63 (1.9)	67 (3.3)	62 (3.0)	65 (4.2)	64 (6.3)	68 (4.3)	65 (6.2)	64 (6.1)	64 (6.3)	65 (6.2)
克百威	8.20	$Y=6873.1X-8414.7$	0.998	1.0	3.0	89 (1.9)	85 (1.3)	92 (1.8)	89 (1.1)	88 (2.9)	86 (3.1)	83 (3.0)	89 (1.7)	88 (2.9)	86 (3.1)
甲萘威	8.47	$Y=7481.4X-7234.5$	0.994	1.0	3.0	102 (0.9)	96 (1.6)	100 (0.7)	104 (1.5)	107 (1.8)	104 (2.4)	98 (1.8)	108 (2.7)	107 (1.8)	104 (2.4)
烯酰吗啉	9.38	$Y=3349.2X-3794.9$	0.999	1.0	3.6	103 (1.4)	104 (1.1)	99 (2.5)	109 (3.0)	98 (2.1)	118 (4.7)	103 (2.6)	99 (2.0)	118 (4.7)	103 (2.6)
水胺硫磷	9.56	$Y=429.2X+362.9$	0.998	1.0	3.6	90 (4.0)	88 (3.7)	96 (3.2)	92 (4.5)	98 (6.2)	94 (7.0)	89 (3.4)	106 (4.8)	94 (7.0)	89 (3.4)
噻噻胺	9.70	$Y=2529.1X-1509.8$	0.998	1.0	3.6	94 (1.5)	97 (2.4)	92 (1.9)	94 (1.9)	91 (3.4)	87 (3.8)	92 (0.2)	95 (3.4)	91 (3.4)	92 (0.2)
亚胺硫磷	9.96	$Y=6505.1X+941.2$	0.998	1.0	2.9	95 (1.8)	96 (0.7)	101 (1.4)	97 (2.6)	102 (2.6)	92 (2.2)	92 (4.2)	104 (2.6)	102 (2.6)	92 (4.2)
啶菌酯	10.03	$Y=38721.8X+1749.4$	0.999	1.0	3.8	108 (0.7)	108 (1.3)	112 (0.9)	110 (1.2)	109 (0.9)	107 (2.5)	103 (0.8)	109 (1.2)	109 (0.9)	107 (2.5)
三唑酮	10.16	$Y=2546.7X-2331.7$	0.999	1.0	4.5	107 (1.2)	107 (1.6)	109 (2.7)	104 (2.1)	105 (1.5)	109 (4.9)	101 (3.1)	108 (2.7)	105 (1.5)	109 (4.9)
异菌脲	10.64	$Y=176.2X+381.5$	0.998	1.0	4.6	104 (6.2)	107 (4.4)	103 (4.6)	109 (9.7)	106 (4.9)	93 (9.8)	91 (6.3)	99 (5.5)	106 (4.9)	93 (9.8)
马拉硫磷	10.71	$Y=10169.6X+7103.2$	0.997	1.0	3.5	103 (1.0)	105 (0.8)	113 (1.0)	108 (1.9)	111 (0.9)	101 (2.2)	102 (2.5)	113 (2.1)	111 (0.9)	101 (2.2)
三唑磷	10.76	$Y=20689X+19652$	0.998	1.0	3.0	106 (0.9)	107 (0.8)	112 (1.1)	109 (1.1)	112 (1.0)	103 (1.3)	101 (1.0)	111 (1.1)	112 (1.0)	103 (1.3)
杀螟硫磷	10.79	$Y=75.9X+130.6$	0.993	1.0	3.1	104 (2.1)	103 (1)	104 (3.2)	93 (6.6)	104 (6.5)	90 (3.9)	107 (6.9)	114 (5.1)	104 (6.5)	90 (3.9)
腐霉利	10.84	$Y=43.5X+59.2$	0.997	1.0	2.8	100 (5.7)	102 (2.6)	108 (7.6)	100 (3.8)	112 (6.2)	105 (6.4)	102 (4.4)	99 (4.8)	105 (6.4)	102 (4.4)
咪鲜胺	11.02	$Y=5078.2X-1838.7$	0.999	1.0	4.2	101 (0.8)	102 (1.1)	100 (1.2)	102 (3.2)	113 (1.3)	97 (3.8)	95 (2.3)	113 (2.1)	113 (1.3)	97 (3.8)
对硫磷	11.60	$Y=417.2X+67.2$	0.998	1.0	3.6	98 (3.7)	99 (4.2)	106 (2.9)	98 (4.4)	106 (4.0)	92 (6.6)	91 (5.2)	94 (4.9)	106 (4.0)	92 (6.6)
倍硫磷	11.65	$Y=876.8X-442.3$	0.998	2.0	5.0	91 (2.4)	93 (2.8)	93 (3.8)	89 (4.7)	94 (6.1)	84 (4.0)	82 (6.5)	97 (5.3)	94 (6.1)	84 (4.0)
甲基异柳磷	11.92	$Y=736.8X-82.4$	0.997	1.0	4.4	101 (2.9)	91 (4.9)	104 (1.0)	103 (4.3)	102 (4.7)	100 (11.5)	82 (5.2)	109 (4.8)	102 (4.7)	100 (11.5)
二嗪磷	12.01	$Y=9767.2X-6362.7$	0.999	1.2	3.6	105 (0.9)	104 (1.2)	107 (0.9)	104 (0.5)	103 (1.0)	101 (1.0)	96 (2.3)	103 (2.6)	103 (1.0)	101 (1.0)

表 2 (续)

中文名	保留时间/min	线性方程	相关系数 r^2	LOD/($\mu\text{g/kg}$)	LOQ/($\mu\text{g/kg}$)	100 $\mu\text{g/kg}$				50 $\mu\text{g/kg}$				20 $\mu\text{g/kg}$			
						回收率/% (RSD)/%				回收率/% (RSD)/%				回收率/% (RSD)/%			
						菠菜	黄瓜	西红柿	菠菜	黄瓜	西红柿	菠菜	黄瓜	西红柿	菠菜	黄瓜	西红柿
甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	12.03	$Y=12535.4X-9845.7$	0.999	1.0	4.5	102 (1.0)	96 (1.7)	100 (2.9)	104 (2.0)	95 (2.2)	114 (4.7)	105 (2.2)	98 (3.6)	111 (1.8)			
辛硫磷	12.15	$Y=4732.5X+1702.6$	0.998	2.0	5.0	77 (0.6)	87 (1.3)	97 (1.8)	76 (2.5)	85 (2.9)	96 (1.7)	71 (4.2)	78 (1.9)	95 (2.9)			
伏杀硫磷	12.20	$Y=4579.6X+1449.8$	0.999	1.0	4.0	83 (2.3)	90 (1.6)	96 (1.6)	83 (1.6)	85 (2.8)	92 (1.3)	76 (1.5)	79 (2.9)	92 (3.6)			
甲拌磷	12.27	$Y=836.8X-257.7$	0.997	2.0	6.0	100 (2.3)	98 (1.6)	105 (1.9)	98 (2.0)	95 (2.0)	98 (4.1)	87 (6.6)	90 (6.3)	93 (4.4)			
丙溴磷	12.59	$Y=2279.5X-344.4$	0.997	1.0	3.0	91 (1.5)	91 (1.7)	89 (1.4)	93 (3.2)	90 (1.6)	93 (2.7)	89 (5.0)	82 (4.3)	90 (4.5)			
毒死蜱	13.57	$Y=909.2X+365.8$	0.999	1.5	4.2	91 (2.8)	84 (1.1)	94 (2.1)	90 (4.2)	80 (3.9)	93 (4.7)	81 (6.3)	70 (7.0)	95 (7.3)			
二甲戊灵	13.62	$Y=2311.6X-2113.5$	0.998	1.0	3.5	106 (1.5)	110 (1.6)	101 (1.8)	104 (1.5)	107 (0.8)	102 (2.2)	99 (3.4)	103 (4.4)	100 (3.8)			
氟啶脲	13.74	$Y=641.7X-262.8$	0.996	1.5	3.6	95 (3.5)	100 (2.6)	89 (4.7)	93 (3.7)	95 (5.6)	97 (3.8)	82 (7.2)	93 (5.0)	98 (4.7)			
甲氧菊酯	14.29	$Y=2485.3X-671.6$	0.999	1.0	3.5	80 (2.7)	73 (2.7)	81 (2.9)	79 (2.8)	70 (5.1)	84 (4.2)	73 (3.1)	68 (6.4)	83 (4.1)			
吡蚜灵	14.61	$Y=29997X+9195.9$	0.999	2.0	6.0	98 (1.4)	101 (1.1)	78 (1.6)	101 (1.4)	103 (1.4)	87 (0.5)	96 (1.1)	97 (0.6)	82 (1.6)			

表 2 (续)

						100 $\mu\text{g/kg}$				50 $\mu\text{g/kg}$				20 $\mu\text{g/kg}$			
						回收率/% (RSD)/%				回收率/% (RSD)/%				回收率/% (RSD)/%			
						土豆	红辣椒	小葱	韭菜	生姜	土豆	红辣椒	小葱	韭菜	生姜	土豆	红辣椒
涕灭威亚砷	67 (9.3)	68 (7.1)	63 (4.1)	63 (8.7)	63 (5.3)	64 (3.7)	65 (9.1)	67 (9.1)	66 (3)	63 (4.3)	64 (4.7)	66 (9.5)	62 (7)	65 (1.3)	66 (4.0)		
氧乐果	64 (1.3)	69 (17.0)	63 (2.1)	62 (2.3)	68 (2.1)	68 (2.0)	63 (19.1)	63 (1.0)	62 (2.9)	66 (6.4)	67 (1.3)	65 (6.3)	63 (6.2)	66 (3.4)	63 (3.5)		
乙酰甲胺磷	67 (2.5)	68 (2.9)	62 (1.0)	66 (2.4)	71 (2.4)	66 (2.8)	70 (4.4)	71 (4.1)	66 (1.6)	70 (4.2)	66 (6.0)	64 (5.0)	65 (4.3)	66 (3.4)	63 (7.2)		
甲胺磷	91 (2.1)	94 (1.2)	91 (1.5)	88 (0.9)	65 (7.6)	79 (3.7)	97 (0.5)	85 (0.7)	97 (0.7)	64 (0.7)	78 (6.3)	86 (1.5)	85 (1.8)	87 (1.8)	69 (1.2)		
涕灭威砒	93 (3.5)	92 (1.1)	86 (1.6)	92 (1.6)	95 (7.2)	94 (3.8)	85 (1.3)	99 (3.2)	100 (5.3)	96 (3.2)	98 (6.4)	93 (5.4)	86 (6.2)	86 (5.7)	96 (5.0)		
灭多威	95 (2.8)	92 (1.6)	85 (1.0)	83 (0.5)	79 (3.6)	94 (6.2)	98 (1.3)	109 (1.3)	93 (4.1)	77 (2.6)	80 (2.1)	89 (1.6)	84 (4.0)	83 (4.2)	83 (1.7)		
噻虫嗪	96 (4.6)	94 (0.9)	90 (2.8)	81 (1.4)	84 (1.5)	104 (3.2)	96 (1.8)	97 (2.5)	90 (7.1)	85 (5.2)	92 (7.1)	79 (9.6)	93 (3.5)	81 (1.4)	75 (1.9)		
3-羟基克百威	84 (3.2)	81 (4.6)	76 (2.9)	75 (3.0)	64 (6.5)	93 (2.2)	81 (7.2)	93 (6)	76 (1.4)	61 (2.0)	93 (7.6)	81 (8.4)	73 (2.0)	68 (3.6)	75 (4.7)		
多菌灵	106 (8.0)	101 (2.3)	88 (2.8)	96 (3.4)	95 (3.9)	101 (8.8)	98 (7.1)	80 (1.2)	88 (4.8)	97 (2.2)	91 (4.5)	87 (3.8)	87 (3.1)	85 (3.2)	92 (9.7)		
吡虫啉	79 (2.5)	102 (1.5)	93 (2.7)	86 (3.9)	80 (7.2)	83 (2.2)	93 (2.2)	102 (2.3)	97 (4)	87 (4.0)	83 (2.4)	95 (2.2)	92 (2.4)	103 (1.9)	96 (5.6)		
乐果	63 (3.9)	69 (2.5)	68 (3.4)	69 (1.5)	67 (4.6)	65 (7.3)	60 (8.6)	62 (2.5)	64 (7.1)	65 (7.8)	67 (1.2)	68 (6.0)	67 (3.3)	68 (3.4)	72 (7.1)		
啶虫脒	73 (1.4)	101 (2.0)	76 (2.1)	77 (2.9)	86 (4.2)	74 (1.3)	92 (5.6)	89 (2.4)	84 (1.9)	75 (3.8)	78 (7.5)	96 (3.7)	88 (4.8)	89 (5.3)	99 (2.7)		
涕灭威	96 (6.4)	92 (1.9)	86 (2.4)	87 (6.7)	55 (5.8)	93 (4.6)	91 (4.4)	97 (3.9)	92 (6.5)	75 (4.4)	80 (5.1)	101 (5.5)	92 (3.4)	97 (2.7)	71 (8.3)		
敌敌畏	82 (6.6)	66 (0.9)	67 (3.3)	66 (2.0)	67 (6.7)	69 (2.1)	65 (2.5)	66 (6.7)	67 (5.6)	64 (6.3)	63 (3.1)	67 (8.7)	62 (4.4)	62 (3.6)	65 (4.4)		
克百威	87 (3.1)	89 (6.5)	85 (3.9)	99 (5.8)	83 (4.7)	79 (1.7)	87 (7.1)	85 (4.9)	88 (2.7)	73 (3.6)	77 (3.8)	93 (4.5)	89 (6.4)	95 (6.7)	74 (4.8)		
甲萘威	74 (4.8)	87 (1.1)	100 (1.3)	84 (2.6)	76 (1.6)	76 (3.5)	96 (8.3)	78 (8.6)	76 (3.8)	75 (2.7)	79 (2.3)	88 (8.1)	73 (3.8)	76 (7.2)	74 (2.4)		

表 2 (续)

	100 µg/kg						50 µg/kg						20 µg/kg					
	回收率/% (RSD/%)						回收率/% (RSD/%)						回收率/% (RSD/%)					
	土豆	红辣椒	小葱	韭菜	生姜	土豆	红辣椒	小葱	韭菜	生姜	土豆	红辣椒	小葱	韭菜	生姜	土豆	红辣椒	小葱
烯酰吗啉	79 (6.2)	75 (7.6)	81 (5.2)	69 (2.6)	74 (1.8)	100 (4.4)	90 (5.7)	103 (3.5)	83 (8.3)	63 (0.3)	91 (5.4)	81 (3.4)	77 (1.7)	87 (1.6)	65 (4.4)			
水胺硫磷	79 (5.0)	85 (6.6)	95 (4.4)	89 (1.2)	87 (4.2)	69 (2.6)	94 (7.2)	95 (3.2)	80 (1.7)	88 (5.8)	64 (4.5)	88 (7.9)	97 (4.4)	63 (6.1)	71 (4.9)			
噻霉胺	79 (1.2)	90 (0.9)	83 (0.7)	88 (2.7)	85 (5.2)	83 (1.5)	91 (3.4)	83 (2.7)	102 (8.7)	68 (4.6)	73 (1.5)	97 (2.4)	94 (4.7)	87 (4.3)	79 (4.9)			
亚胺硫磷	73 (9.7)	71 (3.2)	71 (7.4)	75 (2.3)	68 (1.9)	83 (4.6)	89 (4.8)	84 (2.4)	82 (2.9)	77 (4.3)	81 (5.9)	79 (2.6)	82 (1.2)	81 (8.3)	81 (1.1)			
噻菌酯	88 (3.0)	87 (2.3)	77 (1.7)	77 (3.3)	63 (4.1)	85 (4.3)	77 (2.1)	96 (2.1)	88 (7.6)	62 (4.7)	84 (2.6)	87 (4.6)	83 (5.3)	85 (5.1)	62 (1.8)			
三唑酮	86 (2.3)	69 (7.1)	81 (1.1)	84 (1.1)	76 (2.3)	89 (2.1)	97 (5.0)	85 (1.5)	100 (1.8)	90 (1.3)	82 (1.1)	94 (5.2)	84 (6.9)	90 (3.1)	96 (1.3)			
异菌脲	88 (8.3)	87 (6.4)	78 (1.9)	87 (3.5)	65 (1.1)	88 (6.3)	86 (2.2)	100 (0.6)	88 (2)	62 (2.0)	85 (1.3)	62 (5.7)	65 (4.7)	60 (7.2)	72 (1.4)			
马拉硫磷	86 (2.0)	84 (2.1)	42 (7.9)	68 (7.8)	63 (2.2)	88 (3.9)	81 (3.5)	79 (5.0)	80 (2.2)	64 (1.4)	75 (7.8)	89 (4.2)	76 (1.3)	74 (1.8)	69 (5.2)			
三唑磷	84 (1.0)	78 (1.9)	81 (7.6)	73 (3.1)	67 (3.2)	86 (3.3)	88 (1.9)	100 (1.7)	89 (5.4)	71 (1.7)	76 (0.6)	62 (3.7)	61 (2.5)	74 (4.6)	74 (3.7)			
杀螟硫磷	83 (7.8)	107 (8.4)	82 (2.0)	93 (7.0)	93 (1.3)	76 (5.1)	78 (1.0)	90 (3.0)	96 (0.5)	87 (2.7)	82 (3.1)	96 (3.1)	79 (6.1)	81 (8.4)	91 (5.3)			
腐霉利	87 (1.2)	75 (3.4)	80 (1.0)	68 (3.2)	65 (1.4)	87 (2.5)	99 (1.4)	83 (0.6)	77 (4.5)	74 (3.7)	74 (4.8)	74 (2.5)	73 (0.3)	77 (4.2)	66 (5.1)			
咪鲜胺	87 (1.8)	85 (1.9)	93 (1.6)	83 (3.3)	82 (2.7)	89 (2.2)	102 (2.9)	97 (7.4)	93 (3.3)	85 (7.9)	78 (1)	79 (5.0)	94 (3.2)	85 (5.1)	83 (3.7)			
对硫磷	83 (5.8)	87 (6.3)	84 (0.3)	84 (2.4)	69 (1.7)	92 (4.7)	92 (4.1)	105 (5.9)	94 (1.5)	63 (5.3)	89 (8.1)	81 (8.0)	83 (3.0)	90 (8.3)	61 (3.8)			
倍硫磷	86 (1.6)	93 (1.1)	76 (0.7)	82 (2.1)	86 (0.8)	78 (9.5)	102 (2.5)	100 (6.3)	95 (1.2)	82 (4.4)	82 (6.9)	91 (4.9)	81 (1.0)	86 (6.6)	86 (3.5)			
甲基异柳磷	74 (2.8)	89 (4.7)	75 (4.0)	79 (0.3)	73 (8.2)	76 (1.1)	97 (2.4)	94 (1.6)	90 (4.7)	72 (6.4)	71 (3.7)	88 (6.7)	79 (5.6)	82 (4.6)	73 (3.6)			
二嗪磷	85 (1.2)	89 (2.5)	82 (3.6)	82 (5.8)	64 (0.4)	88 (0.6)	69 (3.1)	66 (7.1)	64 (6)	77 (2.6)	75 (2.0)	75 (9.0)	79 (2.8)	64 (7.4)	75 (5.6)			
甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	89 (1.7)	85 (2.4)	84 (3.1)	84 (0.3)	67 (4.7)	93 (1.1)	94 (4.9)	76 (5.5)	95 (1.3)	65 (2.7)	80 (1.8)	80 (1.9)	75 (5.5)	84 (0.5)	62 (1.6)			
辛硫磷	71 (2.4)	80 (1.4)	80 (1.0)	84 (1.6)	74 (8.0)	77 (1.5)	78 (7.7)	86 (8.1)	71 (4.6)	72 (1.6)	76 (1.8)	75 (2.0)	77 (4.5)	83 (3.1)	78 (1.1)			
伏杀硫磷	73 (2.5)	97 (8.7)	101 (5.0)	101 (4.2)	93 (2.4)	77 (1.2)	106 (3.9)	73 (7.2)	70 (4.3)	75 (6.1)	68 (5.1)	76 (6.8)	88 (5.2)	73 (0.5)	78 (4.5)			
甲拌磷	71 (6.2)	76 (4.0)	85 (2.6)	85 (5.2)	65 (4.9)	75 (3.8)	73 (2.5)	72 (7)	79 (4.7)	77 (2.3)	68 (5.3)	75 (3.4)	86 (6.5)	85 (3.8)	61 (3.4)			
丙溴磷	78 (3.8)	82 (0.6)	66 (2.1)	75 (3.9)	78 (2.2)	74 (4.3)	87 (2.1)	75 (2.8)	92 (4.9)	81 (3.5)	64 (3.2)	85 (3.2)	72 (2.1)	84 (1.8)	86 (5.6)			
毒死蜱	77 (8.6)	89 (3.0)	81 (3.4)	81 (6.6)	68 (3.0)	77 (8.0)	92 (6.6)	97 (2.1)	87 (8.3)	78 (1.8)	76 (0.8)	92 (3.8)	84 (2.9)	79 (4.0)	66 (3.7)			
二甲戊灵	81 (4.3)	97 (1.9)	94 (3.9)	93 (2.2)	99 (2.0)	85 (4.7)	97 (1.7)	96 (1.6)	92 (4.2)	87 (2.4)	73 (3.2)	97 (8.0)	93 (8.3)	96 (2.4)	80 (2.1)			
氟啶脲	71 (2.6)	93 (1.6)	79 (3.5)	82 (1.0)	67 (2.8)	81 (6.9)	91 (6.6)	98 (8)	85 (2.9)	66 (1.8)	76 (4.5)	89 (1.8)	80 (8.4)	85 (0.9)	69 (1.5)			
甲氧菊酯	68 (5.5)	77 (3.1)	64 (5.7)	73 (3.8)	66 (1.5)	73 (8.5)	93 (1.2)	92 (4.2)	94 (4)	73 (2.9)	85 (1.3)	73 (3.2)	65 (3.8)	73 (8.1)	69 (5.3)			
哒螨灵	82 (1.8)	85 (0.4)	80 (1.0)	78 (1.6)	72 (7.0)	92 (2.9)	85 (1.8)	83 (1.1)	97 (1.9)	79 (2.9)	74 (0.2)	80 (3.8)	78 (5.8)	81 (5.3)	77 (2.5)			
阿维菌素	73 (3.6)	76 (1.9)	72 (1.3)	67 (2.8)	64 (3.5)	81 (6.6)	78 (3.9)	79 (2.7)	66 (3.5)	76 (2.6)	85 (1.6)	84 (1.9)	78 (0.9)	79 (3.6)	66 (7.2)			

2.4 实际样品检测验证

从市场随机购买 30 批次蔬菜(黄瓜、西红柿、菠菜各 10 批次), 按 PRiME-HLB 方法和 GB/T 20769—2008 同时对样品进行前处理, 同时检出阳性样品 2 批次(啉虫脒, 吡虫啉各 1 批次), 2 种方法检测结果相近, 均小于 GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定要求, 样品全部合格。同时对 2 种检测方法效率进行对比, PRiME-HLB 前处理时间约为 GB/T 20769—2008 方法前处理时间的 1/5~1/4。

3 结 论

本研究采用商品化的 QuEChERS 盐包萃取, PRiME-HLB 固相小柱净化的方法对 8 种不同种类蔬菜进行样品前处理, 基于 LC-MS/MS 技术联用, 在优化的条件下实现了 43 种不同种类农药残留量的同时检测。PRiME-HLB 固相小柱能够有效降低不同样品中复杂基质对检测结果的干扰, 并且可以避免其中目标分析物的损失。该方法操作简单、分析快速、准确度高, 适合不同种类蔬菜样品中多种农药分子残留的高通量检测。

参考文献

- [1] 李敏青, 庄嘉, 徐娟, 等. 固相萃取-气相色谱法测定果汁中多种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(24): 6508–6514.
LI MQ, ZHUANG J, XU J, *et al.* Determination of pesticides multi-residues in juice by solid phase extraction-gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(24): 6508–6514.
- [2] 蒲继锋, 潘虎, 代艳娜, 等. 气相色谱法测定茄果类蔬菜中 12 种有机磷类农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(4): 1192–1196.
PU JF, PAN H, DAI YN, *et al.* Determination of 12 kinds of organophosphate pesticide residues in solanaceous vegetables by gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(4): 1192–1196.
- [3] 吴定芳, 王磊, 何茫茫, 等. 高效液相色谱法测定蔬菜中 19 种氨基甲酸酯类农药的残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2020, 56(2): 142–147.
WU DF, WANG L, HE MM, *et al.* HPLC determination of residual amounts of 19 carbamate pesticides in vegetables [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2020, 56(2): 142–147.
- [4] 吴新华, 冯何松, 周盾白. 活性炭净化-高效液相色谱法检测蔬菜中氨基甲酸酯类农药残留[J]. 中国蔬菜, 2020, (3): 67–70.
WU XH, FENG HS, ZHOU DB. Detection of carbamate pesticide residue in vegetables by activated carbon purification efficient liquid chromatography [J]. China Veget, 2020, (3): 67–70.
- [5] 张晶, 谭莹, 冯靓, 等. 气相色谱-串联质谱法检测香菇中残留的福美双、丙森锌和代森联[J]. 卫生研究, 2020, 49(2): 267–271.
ZHANG J, TAN Y, FENG L, *et al.* Determination of thiram, propineb and metiram in mushroom by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Hyg Res, 2020, 49(2): 267–271.
- [6] 王雪, 王盾, 张妹娟, 等. 气质联用法在测定 40 种农药残留中的应用[J]. 湖北农业科学, 2019, 58(23): 171–175.
WANG X, WANG D, ZHANG SJ, *et al.* Gas chromatography mass spectrometry in the application of the determination of forty kinds of organophosphorus pesticide residues [J]. Hubei Agric Sci, 2019, 58(23): 171–175.
- [7] 杨路平, 邵立君, 王国玲, 等. QuEChERS 结合液相色谱-串联质谱法测定食用菌中 13 种农药残留[J]. 食品工业科技, 2019, 40(14): 247–253.
YANG LP, SHAO LJ, WANG GJ, *et al.* Determination of thirteen pesticides in edible mushrooms by QuEChERS with UPLC-MS/MS [J]. Sci Technol Food Ind, 2019, 40(14): 247–253.
- [8] 刘进玺, 秦珊珊, 冯书惠, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定食用菌中农药多残留的基质效应[J]. 食品科学, 2016, 37(18): 171–177.
LIU JX, QIN SS, FENG SH, *et al.* Matrix effects in the analysis of pesticides residues in edible fungi by HPLC-MS/MS [J]. Food Sci, 2016, 37(18): 171–177.
- [9] 姚清华, 李捷, 柯秋璇, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定银耳中的 8 种农药残留[J]. 分析科学学报, 2020, 36(1): 106–110.
YAO QH, LI J, KE QX, *et al.* Determination of eight pesticide residues in *Tremella fuciformis* Berk by solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Anal Sci, 2020, 36(1): 106–110.
- [10] 司露露, 梁杨琳, 吕春秋, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法和高效液相色谱-串联质谱法快速检测蔬菜中 267 种香港规例中的农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(1): 122–136.
SI LL, LIANG YL, LV CQ, *et al.* Rapid determination of 267 kinds of Hong Kong regulatory pesticide residues in vegetables by QuEChERS combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(1): 122–136.
- [11] 朱峰, 于洁, 霍宗利, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱法检测青菜中 214 种农药残留[J]. 中国食品卫生杂志, 2020, 32(2): 25–30.
ZHU F, YU J, HUO ZL, *et al.* Determination of 214 pesticide residues in green vegetables using QuEChERS-ultra high performance liquid chromatography coupled with quadrupole time of flight mass spectrometry [J]. Chin J Food Hyg, 2020, 32(2): 25–30.
- [12] 蓝梦哲, 林绪, 刘雅琼, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定 8 种花草茶中 77 种农药残留[J]. 色谱, 2018, 36(9): 938–945.
LAN MZ, LIN X, LIU YQ, *et al.* Simultaneous determination of 77 pesticide residues in eight kinds of herbal tea by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2018, 36(9): 938–945.
- [13] 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.
- [14] 李莹, 韩梅, 邱世婷, 等. QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法测定土壤中 31 种磺酰脲类除草剂残留[J]. 分析测试学报, 2020, 39(3): 343–350.

- LI Y, HAN M, QIU ST, *et al.* Determination of 31 sulfonylurea herbicide residues in soil by QuEChERS/ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2020, 39(3): 343–350.
- [15] 李同宾, 李红, 孙丰收, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定玉米粉中 41 种农药残留[J]. *农药学报*, 2021, 23(1): 154–161.
- LI TB, LI H, SUN FS, *et al.* Determination of 41 pesticides in maize meal by QuEChERS and ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2021, 23(1): 154–161.
- [16] 王晓春, 梁丽, 周焕英. 基于 QuEChERS 净化/气相色谱法测定蔬菜及水果中 16 种有机氯农药残留[J]. *分析测试学报*, 2021, 40(3): 401–405.
- WANG XC, LIANG L, ZHOU HY. Determination of 16 organochlorine pesticides residues in vegetables and fruits by gas chromatography with QuEChERS purification [J]. *J Instrum Anal*, 2021, 40(3): 401–405.
- [17] 蒋定之, 辛丽娜, 谭喜梅, 等. PRiME HLB 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时快速测定鸡蛋中 48 种兽药残留[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(22): 259–266.
- JIANG DZ, XIN LN, TAN XM, *et al.* PRiME HLB solid-phase extraction procedure combined with high liquid chromatography-tandem mass spectrometry for multi-residue determination of 48 veterinary drugs in eggs [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2019, 40(22): 259–266.
- [18] 王智, 施宗伟, 郗存显, 等. PRiME HLB 固相萃取/超高效液相色谱-串联质谱法快速检测牛肝中 18 种促生长剂类药物残留[J]. *分析测试学报*, 2017, 36(10): 1219–1223, 1229.
- WANG Z, SHI ZW, XI CX, *et al.* Rapid determination of 18 growth promoting agents in bovine liver by UPLC-MS/MS coupled with PRiME HLB SPE clean-up [J]. *J Instrum Anal*, 2017, 36(10): 1219–1223, 1229.
- [19] 张婧雯, 张海超, 范斌, 等. 通过式固相萃取/超高效液相色谱-串联质谱法快速测定动物源性食品中安乃近代谢物残留量[J]. *分析测试学报*, 2019, 38(9): 1114–1119.
- ZHANG JW, ZHANG HC, FAN B, *et al.* Rapid determination of dipyrone metabolite residues in foods of animal origin by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with a through-type solid-phase extraction [J]. *J Instrum Anal*, 2019, 38(9): 1114–1119.
- [20] 李建勋, 范蓓, 周杰, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-飞行时间质谱法快速筛查蔬菜中 154 种农药残留[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(19): 239–250.
- LI JX, FAN B, ZHOU J, *et al.* Rapid screening of 154 pesticide residues in vegetables by QuEChERS-ultra high performance liquid chromatography-time mass spectrometry [J]. *Food Ferment Ind*, 2019, 45(19): 239–250.
- [21] 吴学进, 王明月, 李春丽, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法同步测定香蕉中 40 种农药残留[J]. *农药*, 2020, 59(3): 202–208.
- WU XJ, WANG MY, LI CL, *et al.* Simultaneous determination of 40 pesticide residues in banana by QuEChERS method coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Agrochemicals*, 2020, 59(3): 202–208.

(责任编辑: 李磅礴 张晓寒)

作者简介



杜瑞, 硕士, 中级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: durui1949@163.com



万丽斌, 博士, 主要研究方向为食品安全及检测。

E-mail: lbwan91@163.com