

# 高效液相色谱-串联质谱法测定植物油中吡噻菌胺残留

陆静, 朱绍华, 付善良, 申甜甜, 陈练, 成婧\*

(长沙海关技术中心, 食品安全科学技术湖南省重点实验室, 长沙 410004)

**摘要:** **目的** 建立高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)测定植物油中吡噻菌胺的分析方法。**方法** 称取 5.00 g 试样于 50 mL 具塞离心管中, 加入少许氯化钠涡旋 1 min, 准确加入 10 mL 乙腈再涡旋 1 min, 超声提取 15 min, 4000 r/min 离心 5 min。取上清液 5 mL, 分别加入 300 mg 十八烷基三甲氧基硅烷粉(C<sub>18</sub>)和 300 mg N-丙基乙二胺粉(primary secondary amine, PSA), 充分涡旋混匀后, 过 0.22 μm 有机膜后供液相色谱-串联质谱仪测定。以乙腈-0.1%乙酸水为流动相, 经 C<sub>18</sub> 柱色谱柱分离后在高效液相色谱-串联质谱多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式下分析, 外标法定量。**结果** 植物油中吡噻菌胺的检出限为 2 μg/kg, 定量限为 6 μg/kg, 在 0.5~200.0 μg/L 范围内线性关系较好( $r^2=0.9967$ ), 在 2、4、10 μg/kg 3 个浓度水平的加标回收实验下测得, 吡噻菌胺的平均回收率为 84.2%~95.3%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 4.9%~7.8%。**结论** 该方法操作简单、快速、结果准确, 适用于植物油中吡噻菌胺的分析和检测。

**关键词:** 高效液相色谱-串联质谱法; 吡噻菌胺; 植物油

## Determination of penthiopyrad in vegetable oil by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

LU Jing, ZHU Shao-Hua, FU Shan-Liang, SHEN Tian-Tian, CHEN Lian, CHENG Jing\*

(Hunan Key Laboratory of Food Safety Science & Technology, Technology Center of Changsha Customs, Changsha 410004, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of penthiopyrad in vegetable oil by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). **Methods** The 5.00 g of sample was weighed into a 50 mL centrifuge tube with adding a little sodium chloride and vortex for 1 min, then 10 mL acetonitrile was added as extraction solvent with vortex again for 1 min, and extracted for 15 min by ultrasonic. The sample tubes were centrifuged at 4000 r/min for 5 minutes. Then 300 mg octadecyl trimethoxysilane powder (C<sub>18</sub>) and 300 mg primary secondary amine (PSA) powder were added into 5 mL of supernatant, mixed well by vortex, and determined by HPLC-MS/MS after filtered through a 0.22 μm membrane. Using acetonitrile and 0.1% acetic acid as mobile phase, after separation by C<sub>18</sub> column, it was analyzed at the mode of multiple reaction monitoring (MRM) of

基金项目: 海关总署科技计划项目(2021HK202)、国家质量基础共性技术研究与应用项目(2017YFF0211001)

Fund: Supported by the General Administration of Customs Project of Science and Technology Program (2021HK202), and the Research and Application Project of National Quality Basic Common Technology (2017YFF0211001)

\*通信作者: 成婧, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。E-mail: 3701599@qq.com

\*Corresponding author: CHENG Jing, Ph.D, Senior Engineer, Technology Center of Changsha Customs, Hunan Key Laboratory of Food Safety Science & Technology, Changsha 410004, China. E-mail: 3701599@qq.com

HPLC-MS/MS and quantified by external standard method. **Results** The limits of detection and limits of quantitation for the penthiopyrad were 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and 6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , respectively. The linear relationships were good in the range of 0.5–200.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ . Under the standard addition recovery experiment at 3 concentration levels of 2, 4 and 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , the average recoveries of penthiopyrad were 84.2%–95.3%, and relative standard deviations (RSDs) were 4.9%–7.8%. **Conclusion** This method is simple and fast and the results are accurate, which is suitable for the analysis and determination of penthiopyrad in vegetable oil.

**KEY WORDS:** high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; penthiopyrad; vegetable oil

## 0 引言

吡噻菌胺分子结构名称为(N-[2-(1,3-二甲基丁基)-3-噻吩基]-甲基-3-(三氟甲基)-1H-吡唑-4-甲酰胺), CAS 号为 183675-82-3, 英文名称为 penthiopyrad, 是一种琥珀酸酯脱氢酶(succinate dehydrogenase inhibitors, SDHIs)型酰胺类杀菌剂, 其作为广谱杀菌剂应用于水果、蔬菜和耕地作物, 主要用来防治锈病、菌核病、灰霉病、苹果黑星病和白粉病。在日本、美国、加拿大、欧盟等国家和地区已经取得登记, 并于 2019 年在我国获得登记<sup>[1]</sup>。尽管新型酰胺类杀菌剂属于低毒类农药, 但是随着这些新型酰胺类杀菌剂的登记、推广和使用, 该类农药残留问题也逐渐被人们所关注<sup>[2-3]</sup>。目前, 欧盟、美国以及我国的标准和法规对该类农药已经制定了最高残留限量<sup>[4]</sup>。植物油含有较多的不饱和脂肪酸, 还含有丰富的维生素 E、植物甾醇等多种营养成分, 是重要的副食品<sup>[5]</sup>。在油料作物的种植过程中, 不可避免地使用包括杀菌剂在内的各种药物, 从而造成其在种子及果肉中的残留, 进而在植物油中有残留<sup>[6]</sup>。我国 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定了吡噻菌胺在菜籽毛油、玉米毛油及菜籽油、花生油中的最大残留限量, 尚未全面覆盖主要的食用植物油种类。

目前国内外公开报道的新型酰胺类杀菌剂分析手段主要有液相色谱法<sup>[7]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[8]</sup>、液相色谱-串联质谱法<sup>[9-12]</sup>。相比较而言, 其中的液相色谱-串联质谱法灵敏度高、选择性好, 在农药残留的定性定量检测工作中得到更为广泛的应用<sup>[13]</sup>。目前, 植物油中的农药残留检测前处理方法主要有凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, GPC)<sup>[14]</sup>、固相萃取法<sup>[15-16]</sup>、冷冻离心法<sup>[17]</sup>、分散固相萃取法<sup>[18-21]</sup>等, 其中 GPC 法耗时且运行成本高, 而固相萃取法是目前农药残留检测前处理最普遍使用的方法, 通过使用各种商品化的固相萃取小柱能够有效去除植物油脂的脂肪酸及其脂类等, 但存在成本较高、处理过程较烦琐等缺点。与之相比较, 分散固相萃取法操作更简单、快速、便宜、高效, 已在农药残留检测中得到了广泛的应用。目前吡噻菌胺残留量的检测主要集中在蔬菜水果中<sup>[9,22-23]</sup>, 而植物油中吡噻菌胺的检测方法报道较少, 为深入全面了解吡噻菌胺在各种植物油中的残留现状, 保障人们的食品安全, 以及应

对国外的技术壁垒, 急需建立植物油中吡噻菌胺杀菌剂的分析方法。因此本研究将建立分散固相萃取结合高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)测定植物油中吡噻菌胺, 以期能够为植物油的质量安全提供有力的技术支持。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 仪器与试剂

1290-6490 型高效液相色谱-串联三重四极杆质谱联用仪(配置 Masshunter 工作站, 美国 Agilent 公司); Universal 320R 高速离心机(德国 Hettich 公司); SA300 振荡器(日本 Yamato 公司); HWS-28 水浴锅(上海一恒科学仪器有限公司)。

吡噻菌胺(纯度 99%, 德国 Dr.Ehernstorfer 公司); 甲醇、乙腈(色谱纯, 德国 Merck 公司); 乙酸(色谱纯, 美国 ACS 试剂公司); 盐酸(优级纯)、氯化钠(分析纯)(国药集团化学试剂有限公司); 十八烷基三甲氧基硅烷粉(C<sub>18</sub>, 40~63  $\mu\text{m}$ )、N-丙基乙二胺粉(primary secondary amine, PSA, 40~63  $\mu\text{m}$ )、石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB, 38~120  $\mu\text{m}$ )(美国 Agilent 公司)。

植物油: 当地市场购得。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品前处理

将植物油样品充分混匀后, 称取 5.00 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 具塞离心管中, 加入 0.5 g 氯化钠涡旋混匀 1 min 后, 准确加入 10 mL 乙腈再涡旋 1 min, 超声提取 15 min, 4000 r/min 离心 5 min, 取上清液待净化。取上述 5 mL 净化液, 分别加入 300 mg C<sub>18</sub> 和 300 mg PSA, 充分涡旋混匀后, 过 0.22  $\mu\text{m}$  有机膜后供液相色谱-串联质谱仪测定。

#### 1.2.2 溶液配制

准确称取吡噻菌胺标准品 0.01 g(精确至 0.0001 g), 用乙腈溶解并定容至 10 mL 容量瓶中, 配制成质量浓度为 1000 mg/L 的标准储备液, -20  $^{\circ}\text{C}$  下保存。

利用梯度稀释法以基质空白溶液将上述标准储备液稀释成质量浓度分别为 0.5、1.0、5.0、10.0、50.0、100.0、200.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  的吡噻菌胺标准工作溶液, 现用现配。

### 1.2.3 液相色谱分离条件

色谱柱: Agilent Eclipse XDB-C<sub>18</sub> 柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)。有机相为乙腈, 水相为 0.1% 乙酸; 流速 0.3 mL/min; 进样体积 5 μL; 柱温 35 °C。流动相现用现配, 过 0.22 μm 滤膜后超声脱气备用。优化的 HPLC 洗脱程序见表 1。

表 1 液相色谱梯度洗脱程序  
Table 1 Program of gradient elution used in liquid chromatography

时间/min	水相/(V:V, %)	有机相/(V:V, %)
0.00	90	10
2.00	50	50
3.00	5	95
5.00	5	95
5.01	90	10
7.00	90	10

### 1.2.4 质谱分析条件

离子源: AJS 电喷雾离子源(electron spray ionization, ESI); 载气和碰撞气体: 氮气; 干燥气体温度: 290 °C, 流速: 14 L/min; 雾化器压力: 20 psi; 鞘气温度: 350 °C, 流速: 11 L/min; 毛细管电压: 3000 V。检测方式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM), 正离子模式。对吡噻菌胺的质谱条件进行了优化, 其离子对参数信息等见表 2。

## 2 结果与分析

### 2.1 前处理条件优化

为确定吡噻菌胺的最佳前处理条件, 分别从提取条件、净化条件 2 个方面进行研究, 以在阴性空白植物油基质上进行 10 μg/kg 加标水平的回收率作为考察指标, 同时进行 3 次平行实验。

植物油大多溶于有机溶剂, 实验发现, 甲醇、乙酸乙酯和油容易互溶, 分层不明显<sup>[24]</sup>。而丙酮容易将油脂和色素等杂质同时提取<sup>[18]</sup>, 增加了后续净化的难度。油料中的脂质成分与一些分析物性质相似, 采用常规的传统溶剂难以有效提取油脂成分中的分析物。由于乙腈几乎不溶于脂质, 且与反相 LC 系统兼容<sup>[25]</sup>, 因此, 实验最终采用乙腈作为植物油中待测分析物提取溶剂, 可以消除或最大程度降低脂质成分对方法灵敏度的影响。由于油脂样品含水量较低, 加入氯化钠能够促使样品分层, 减少了硫酸镁等其他盐类的使用, 降低其对目标物的吸附影响。

在进行痕量农药残留的检测过程中, 去除与目标物共存

的杂质干扰, 避免检测器和色谱柱污染, 选择合适的净化材料至关重要。根据文献调研, 有 PSA、C<sub>18</sub> 和 GCB 3 种常见的净化材料<sup>[20]</sup>, C<sub>18</sub> 属于反向硅胶键合吸附剂, 具有优良的疏水作用, 对脂肪酸、氨基酸、脂肪和脂类等非极性的组分和弱极性的干扰物有较好的吸附效果, 因此使用 C<sub>18</sub> 去除食用植物油中大量的非极性油脂, 效果较好<sup>[19]</sup>。此外, 使用 PSA 可有效去除糖类、脂肪酸和亲脂性色素等极性物质, 而 GCB 可以有效去除样品中的色素成分。本实验选择考察了同时使用 PSA、C<sub>18</sub> 和 GCB 3 种净化材料以及同时使用 PSA 和 C<sub>18</sub> 2 种净化材料的效果。结果发现, 当同时使用 PSA、C<sub>18</sub> 和 GCB 3 种净化材料时, 目标物的回收率反而有所降低, 这可能与 GCB 对目标物有较强的吸附作用有关<sup>[26]</sup>。而使用 PSA 和 C<sub>18</sub> 2 种净化材料时, 目标物的回收率 > 80%, 符合样品分析测定的原则。因此, 本研究选择 PSA 和 C<sub>18</sub> 作为净化材料。

实验中以大豆油样品为基质, 通过回收率和净化效果比较, 对比研究了加入 150 mg PSA+150 mg C<sub>18</sub>、200 mg PSA+200 mg C<sub>18</sub>、250 mg PSA+250 mg C<sub>18</sub>、300 mg PSA+300 mg C<sub>18</sub>、350 mg PSA+350 mg C<sub>18</sub> 的净化效果。结果如图 1 所示, 随着吸附材料的加入量增加, 吡噻菌胺的回收率得到提高, 当使用 300 mg PSA+300 mg C<sub>18</sub> 和 350 mg PSA+350 mg C<sub>18</sub> 时都可以得到较良好的净化效果和回收率, 且两者回收率接近, 考虑到经济效益及要去除物质, 最终选用 300 mg PSA+300 mg C<sub>18</sub> 作为实验用净化剂。

### 2.2 仪器检测条件优化

吡噻菌胺是中等到偏弱极性化合物<sup>[27]</sup>, 在 C<sub>18</sub> 反相色谱柱上有着较强的保留, 因此选择 C<sub>18</sub> 色谱柱来分离目标化合物。对比研究了以下几种不同型号的 C<sub>18</sub> 色谱柱 [Agilent Poroshell EC-C<sub>18</sub> (150 mm×2.1 mm, 2.7 μm)、Agilent Eclipse XDB-C<sub>18</sub> (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)、Phenomenex Kinetex® Bipheny 100Å (100 mm×3.0 mm, 2.6 μm)], 结果发现吡噻菌胺在上述 C<sub>18</sub> 色谱柱上的分离效果没有较大区别, 为了更好地缩短分离时间, 提高检测效率, 选择适合于高压液相色谱的小内径及小粒径色谱柱, 即 Agilent Eclipse XDB-C<sub>18</sub> (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)。实验同时对乙腈-0.1% 乙酸水、甲醇-0.1% 乙酸水、乙腈-水、甲醇-水 4 种流动相分离吡噻菌胺的效果。结果发现, 使用乙腈-水做流动相时, 吡噻菌胺的峰形展宽, 而在水相中添加少量的酸时, 可以很好地解决上述出现的问题。而乙腈比甲醇的洗脱效应要强, 因此选择乙腈-0.1% 乙酸水为流动相。

表 2 吡噻菌胺的质谱测定参数  
Table 2 Mass spectrometric parameters for penthiopyrad

化合物	母离子( <i>m/z</i> )	子离子( <i>m/z</i> )	碰撞能/eV	毛细管出口电压/V	保留时间/min
吡噻菌胺	360.400	276.200*	9	380	4.25
		177.200	41		

注: \*为定量离子。

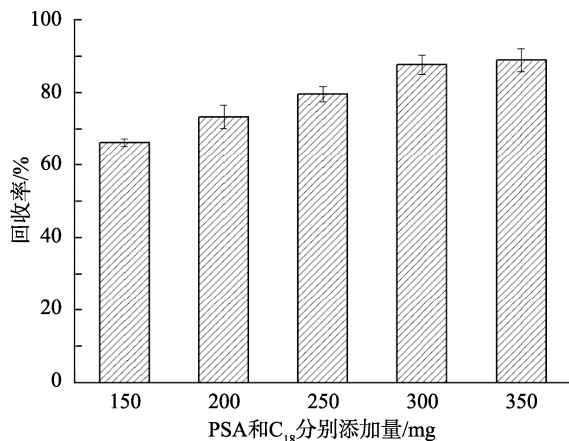


图1 净化材料使用量的优化(n=3)

Fig.1 Optimization of purification material usage (n=3)

配制1.0 mg/L的吡噻菌胺标准溶液,在正离子模式下,首先对其进行一级谱图扫描,确定其分子离子,然后对其进行二级质谱分析,选取离子强度最高的2个离子对,优化并得到各子离子响应最高时的碰撞能。最后分别对喷雾电压、干燥气温度和干燥气流速等参数进行优化,建立MRM方法,吡噻菌胺标准溶液MRM色谱图如图2所示,优化后的质谱条件如表2所示。

### 2.3 检出限、定量限、线性关系、基质效应及回收率

对上述已经优化的方法首先进行检出限和定量限的考察。在空白样品上进行加标实验来对方法的检出限和定量限进行考察, S/N为3时,对应的加标浓度为检出限, S/N为10

时,对应的加标浓度为定量限,通过以上实验结果,确定植物油中吡噻菌胺的检出限为2 μg/kg,定量限为6 μg/kg,符合国家标准中对吡噻菌胺最大残留量的检测要求。

同时,还对本方法的线性范围和基质效应进行了考察。在高效液相色谱-串联质谱法的检测过程中,当基质中存在与目标分析物共洗脱且在电离过程中产生干扰时,便会导致目标分析物的信号发生变化并影响分析结果的准确性,容易产生基质效应。基质效应(ME, %)=[(基质匹配校准曲线斜率/纯溶剂标准曲线斜率)-1]×100%。植物油样品基质复杂,为了考察本方法的基质效应,先用乙腈直接配制吡噻菌胺质量浓度为0.5、1.0、5.0、10.0、50.0、100.0、200.0 μg/L的标准溶液,直接进HPLC-MS/MS测定,外标法定量,得到的线性方程为 $Y=23587.14X+59117.31$ ,  $r^2=0.9959$ 。实验同时用空白基质的提取液配制相同浓度的标准溶液。结果显示,吡噻菌胺在0.5~200.0 μg/L范围内线性关系较好,线性方程为 $Y=16911.67X+38388.84$ ,  $r^2=0.9967$ ,计算其基质效应为-28.3%,其基质效应在 $20\% \leq |ME| \leq 50\%$ 范围时,为中等程度基质效应,需要采取措施补偿基质效应<sup>[28]</sup>。因此,在测定植物油中吡噻菌胺时以基质校正曲线辅助定量,可以减少强基质效应带来的干扰。采用基质匹配标准曲线消除基质效应,取空白大豆油和核桃油样品进行3个水平下的6个平行样品测定。如表3所示,当加标浓度分别为2、4、10 μg/kg时,吡噻菌胺的平均回收率为84.2%~95.3%,相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为4.9%~7.8%。因此,该方法结果准确可靠,可以满足实际植物油样品中吡噻菌胺的测定要求。

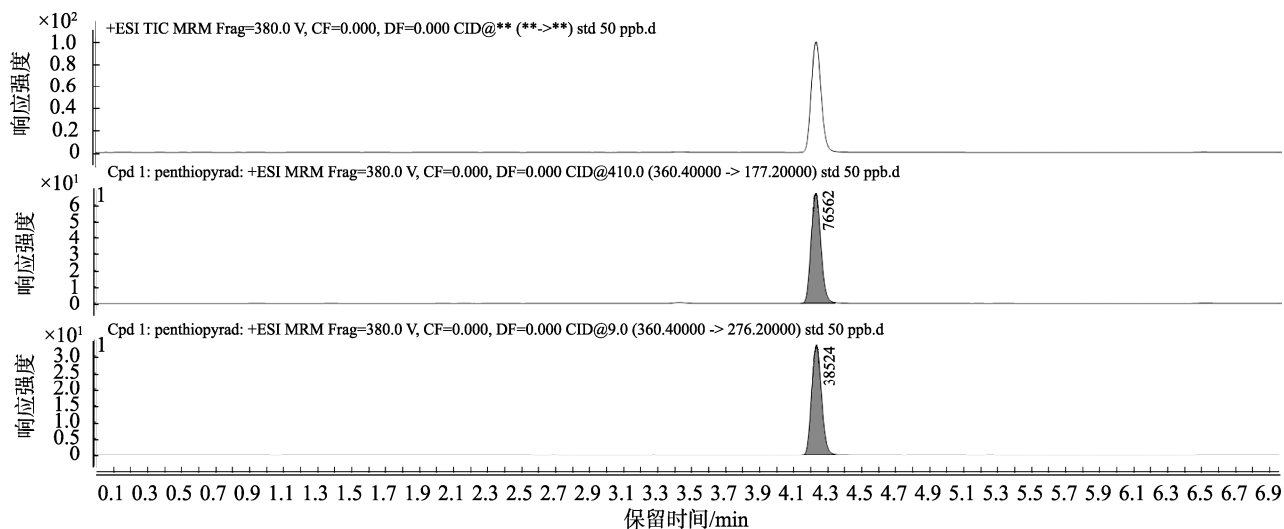


图2 吡噻菌胺标准溶液MRM色谱图(50 ng/mL)

Fig.2 MRM chromatograms of penthiopyrad (50 ng/mL)

表 3 吡噻菌胺在植物油中的加标回收率和相对标准偏差( $n=3$ )  
Table 3 Spiked recoveries and relative standard deviations of penthiopyrad in vegetable oil ( $n=3$ )

样品	添加水平/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	平均回收率/%	RSD/%
大豆油	2	88.6	5.3
	4	91.5	7.8
	10	95.3	4.9
核桃油	2	84.2	6.1
	4	93.7	5.6
	10	91.4	5.7

## 2.4 实际样品的测定

在市场随机购买 10 份植物油样品, 其中包括 2 份玉米油、3 份花生油、1 份芝麻油、2 份菜籽油、2 份大豆油。利用本实验方法对上述样品中的吡噻菌胺含量进行检测, 采取基质标准溶液校正和测定。结果显示, 其中 1 份菜籽油检出吡噻菌胺, 含量为  $23.6 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 未超过 GB 2763—2021 中规定的最大残留限量( $1 \text{ mg}/\text{kg}$ ), 其他样品中吡噻菌胺均未检出。

## 3 结论与讨论

本研究建立了一种以高效液相色谱-串联质谱法测定植物油中吡噻菌胺的方法, 样品直接以乙腈提取, 以  $\text{C}_{18}$  和 PSA 为净化材料, 进行基质分散固相萃取, 方法操作简单、快速。在多种不同种类植物油样品的检测中, 采取基质标准溶液校正和测定, 该方法结果准确, 适用于大量植物油样品中吡噻菌胺的分析和检测。

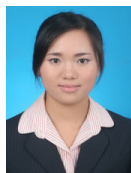
## 参考文献

- [1] 白小宁, 李友顺, 杨楠, 等. 2019 年我国登记的新农药[J]. 农药, 2020, 59(3): 157–165.  
BAI XN, LI YS, YANG M, *et al.* New pesticides registered in China in 2019 [J]. *Agrochemicals*, 2020, 59(3): 157–165.
- [2] 姚鸿州. 三种琥珀酸脱氢酶抑制剂类杀菌剂对斑马鱼的毒性效应研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2019.  
YAO HZ. Toxic effects of three succinate dehydrogenase inhibitor fungicides on zebrafish [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2019.
- [3] 闫冬艳. 两种新型手性农药对 HepG2 细胞的对映体选择性毒性研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2018.  
YAN DY. Enantioselective toxicity of two novel chiral pesticides on HepG2 cells [D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2018.
- [4] 祁潇哲, 张艳, 王正友. 主要食用植物油相关国际国内标准对比研究[J]. 中国标准化, 2020, (12): 203–208.  
QI XZ, ZHANG Y, WANG ZY. Comparative study on the national and codex standards of main edible vegetable oil products [J]. *China Stand*, 2020, (12): 203–208.
- [5] 薛莉, 黄晓荣, 汪雪芳, 等. 食用植物油营养成分及检测技术的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(2): 446–451.  
XUE L, HUANG XR, WANG XF, *et al.* Research progress of nutritional components in vegetable oils and analytical methods [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(2): 446–451.
- [6] MORENO-GONZALEZ D, ALCANTARA-DURAN J, ADDONA SM, *et al.* Multi-residue pesticide analysis in virgin olive oil by nanoflow liquid chromatography high resolution mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1562: 27–35.
- [7] 武鹏, 王琴, 张宏军. 20%吡噻菌胺悬浮剂的高效液相色谱分析[J]. 农药科学与管理, 2019, 40(7): 47–49.  
WU P, WANG Q, ZHANG HJ. Detection of 20% penthiopyrad SC by HPLC [J]. *Pestic Sci Admin*, 2019, 40(7): 47–49.
- [8] 沈伟健, 吴斌, 王红, 等. 气相色谱-负化学电离质谱法测定食用植物油中 5 种酰基吡唑类农药残留[J]. 色谱, 2019, 37(1): 27–31.  
SHEN WJ, WU B, WANG H, *et al.* Determination of five acylpyrazole pesticide residues in edible vegetable oils using gas chromatography negative chemical ionization-mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2019, 37(1): 27–31.
- [9] 杨欢, 孙伟华, 曹赵云, 等. 改良 QuEChERS 方法快速测定果蔬中 8 种新型琥珀酸脱氢酶抑制剂类杀菌剂[J]. 色谱, 2016, 34(11): 1070–1076.  
YANG H, SUN WH, CAO ZY, *et al.* Determination of eight novel succinate dehydrogenase inhibitor fungicides in vegetables and fruits by modified QuEChERS [J]. *Chin J Chromatogr*, 2016, 34(11): 1070–1076.
- [10] 孙亚米, 吕燕, 吴银良. 液相色谱-串联质谱法快速测定果蔬中 16 种新型酰胺类杀菌剂残留量[J]. 食品科学, 2015, 36(12): 230–236.  
SUN YM, LV Y, WU YL. Fast simultaneous determination of sixteen novel amide fungicides in vegetables and fruits by liquid chromatography-tandem mass spectrometer [J]. *Food Sci*, 2015, 36(12): 230–236.
- [11] 龚蕾, 黄徽, 韩智, 等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 测定果蔬中 18 种琥珀酸脱氢酶抑制剂类杀菌剂[J]. 食品科学, 2020. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20200924.1722.114.html>  
GONG L, HUANG H, HAN Z, *et al.* Determination of 18 succinate dehydrogenase inhibitors (SDHIs) fungicides in foods by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometer [J]. *Food Sci*, 2020. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20200924.1722.114.html>
- [12] TIAN F, QIAO C, LUO J, *et al.* Development of a fast multi-residue method for the determination of succinate dehydrogenase inhibitor fungicides in cereals, vegetables and fruits by modified QuEChERS and UHPLC-MS/MS [J]. *J Chromatogr B Anal Technol Biomed Life Sci*, 2020, 1152: 122261.
- [13] NA TW, RAHMAN MM, KIM SW, *et al.* Upgrading analytical methodology through comparative study for screening of 267 pesticides/metabolites in five representative matrices using UPLC-MS/MS [J]. *J Chromatogr B Anal Technol Biomed Life Sci*, 2020, 1141: 122021.
- [14] 史晓梅, 章晴, 杨永坛, 等. 凝胶渗透色谱净化结合气相色谱-三重四级杆质谱法测定植物油中多农药残留量[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(10): 156–162.  
SHI XM, ZHANG Q, YANG YT, *et al.* Determination of multi-pesticides residues in vegetable oil by gel permeation chromatography purifying method combined with gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Chin Cere Oils Assoc*, 2017, 32(10): 156–162.

- [15] 张玉焕, 胡静, 赵月钧. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定食用植物油中多菌灵残留[J]. 浙江农业科学, 2020, 61(7): 1421-1423.  
ZHANG YH, HU J, ZHAO YJ. Determination of carbendazim residues in vegetable oils using solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Zhejiang Agri Sci, 2020, 61(7): 1421-1423.
- [16] 李洁, 梁艺馨, 王兴宁. 气相色谱-三重四级杆质谱法测定菜籽油中 40 种农药残留[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(14): 187-191.  
LI J, LIANG YX, WANG XN. Determination of 40 pesticide residues in rape seed oil by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. J Anhui Agri Sci, 2020, 48(14): 187-191.
- [17] 徐娟, 王岚, 黄华军, 等. 低温冷冻及分散固相萃取净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定植物油中 104 种农药残留[J]. 色谱, 2015, 33(3): 242-249.  
XU J, WANG L, HUANG HJ, *et al.* Low temperature freezing followed by dispersive solid phase extraction for the determination of 104 pesticide residues in vegetable oils using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2015, 33(3): 242-249.
- [18] 徐芷怡, 陈梦婷, 侯锡爱, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法同时测定芝麻油中 7 种农药残留[J]. 分析化学, 2020, 48(7): 928-936.  
XU ZY, CHEN MT, HOU XAI, *et al.* Simultaneous determination of seven pesticide residues in sesame oil using QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2020, 48(7): 928-936.
- [19] 沈祥震, 张红霞, 王艳丽, 等. QuEChERS-气相色谱-质谱法对植物油中农药残留的快速检测[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(9): 125-129.  
SHEN XZ, ZHANG HX, WANG YL, *et al.* QuEChERS-gas chromatography-mass spectrometry method for rapid determination of pesticide residues in vegetable oil [J]. J Chin Cere Oils Assoc, 2019, 34(9): 125-129.
- [20] 花锦, 张小燕, 杜利君. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定油料和植物油中 77 种农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(5): 1691-1697.  
HUA J, ZHANG XY, DU LJ. Simultaneous determination of 77 pesticides in oil plants and plant oil by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with QuEChERS [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(5): 1691-1697.
- [21] 史晓梅, 陈士恒, 章晴, 等. 分散固相萃取-气相色谱法快速测定食用植物油中 66 种农药残留[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(7): 132-137.  
SHI XM, CHEN SH, ZHANG Q, *et al.* Rapid determination of 66 pesticides residues edible vegetable oil by dispersive solid phase extraction method-gas chromatography [J]. J Chin Cere Oils Assoc, 2016, 31(7): 132-137.
- [22] 祝子铜, 雷美康, 许源, 等. 液相色谱-串联质谱法测定植物源性产品中 5 个酰胺类杀菌剂残留[J]. 药物分析杂志, 2018, 38(9): 1579-1586.  
ZHU ZT, LEI MK, XU Y, *et al.* Determination of five amide fungicides in plant-derived product by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Pharm Anal, 2018, 38(9): 1579-1586.
- [23] 崔春艳, 张红医, 吴兴强, 等. 分散固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定谷物、蔬菜、水果中 27 种新型杀菌剂[J]. 色谱, 2017, 35(5): 487-494.  
CUI CY, ZHANG HY, WU XQ, *et al.* Determination of 27 kinds of new fungicides in cereals, vegetables and fruits dispersive solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2017, 35(5): 487-494.
- [24] 黄彪, 刘文静, 傅建伟, 等. QuEChERS 前处理法-超高效液相色谱串联质谱法同时测定茶油中 7 种烟碱类农药残留[J]. 农产品质量与安全, 2019, (1): 45-48, 61.  
HUANG B, LIU WJ, FU JW, *et al.* Simultaneous detection of 7 neonicotinoid insecticides in camellia oil by QuEChERS method coupled with ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Qual Saf Agro-prod, 2019, (1): 45-48, 61.
- [25] 花锦. 进出口油料和植物油中 77 种多农药残留检测方法的建立[D]. 晋中: 山西农业大学, 2014.  
HUA J. Determination of 77 multi pesticide residues in import and export oilseeds and vegetable oils [D]. Jinzhong: Shanxi Agricultural University, 2014.
- [26] 赵馨. QuEChERS 方法在 HPLC 测定豇豆中灭蝇胺残留量的应用研究[J]. 福建农业科技, 2020, (8): 7-12.  
ZHAO X. Application of the QuEChERS method in the determination of cyromazine residues in cowpeas by HPLC [J]. Fujian Agric Sci Technol, 2020, (8): 7-12.
- [27] 陈小龙, 李正翔, 曹赵云, 等. 液相色谱-串联质谱法测定蔬菜和水果中 6 种新型酰胺类杀菌剂的残留量[J]. 色谱, 2013, 31(10): 954-960.  
CHEN XL, LI ZX, CAO ZY, *et al.* Determination of six novel amide fungicides in vegetables and fruits by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2013, 31(10): 954-960.
- [28] 陆静, 成婧, 杨纯, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜水果中的百草枯和敌草快残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(2): 586-593.  
LU J, CHENG J, YANG C, *et al.* Determination of paraquat and diquat in vegetables and fruits by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(2): 586-593.

(责任编辑: 于梦娇 张晓寒)

## 作者简介



陆静, 博士, 工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。  
E-mail: chinalulu139@126.com



成婧, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。  
E-mail: 3701599@qq.com