

# QuEChERS-超高效液相色谱-三重四极杆质谱法 快速检测主要原粮与油料中 101 种农药残留

王柄钧<sup>1</sup>, 史晓梅<sup>2</sup>, 张巍巍<sup>2</sup>, 张江旭<sup>2</sup>, 赵文君<sup>2</sup>, 罗云敬<sup>1\*</sup>, 钱承敬<sup>2\*</sup>

(1. 北京工业大学环境与生命学部, 北京 100124; 2. 中粮营养健康研究院有限公司, 营养健康与食品安全北京市重点实验室, 老年营养食品研究北京市工程实验室, 北京 102209)

**摘要:** **目的** 建立 QuEChERS-超高效液相色谱-三重四极杆质谱法快速检测主要原粮与油料中 101 种常见农药残留的分析方法。**方法** 样品加入乙腈后涡旋混匀并超声提取, 采用无水硫酸镁和 N-丙基硅烷化硅胶 (primary secondary amine, PSA) 固相吸附剂净化, 以乙腈-0.1% 甲酸水溶液 (V:V) 作为流动相进行梯度洗脱, 采用 T3 色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) 分离, 在多反应监测 (multiple reaction monitoring, MRM) 模式下进行测定, 外标法定量。**结果** 101 种农药残留在 3 个添加水平 (50、100 和 200 μg/kg) 下回收率在 62.31%~119.74% 之间, 相对标准偏差小于 15%, 定量限为 0.06~23.81 μg/kg。**结论** 该方法操作简便、快速, 有较高的灵敏度和准确度, 可应用于主要原粮与油料中农药残留日常筛查工作。

**关键词:** QuEChERS; 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法; 主要原粮与油料; 农药残留

## Rapid determination of 101 kinds of pesticide residues in main raw grain and oil by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

WANG Bing-Jun<sup>1</sup>, SHI Xiao-Mei<sup>2</sup>, ZHANG Wei-Wei<sup>2</sup>, ZHANG Jiang-Xu<sup>2</sup>, ZHAO Wen-Jun<sup>2</sup>, LUO Yun-Jing<sup>1\*</sup>, QIAN Cheng-Jing<sup>2\*</sup>

(1. College of Environment and Life, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. COFCO Nutrition & Health Research Institute, Beijing Key Laboratory of Nutrition & Health and Food Safety, Beijing Engineering Laboratory of Geriatric Nutrition & Foods, Beijing 102209, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish an analytical method for the rapid determination of 101 kinds of common pesticide residues in main raw grain and oil by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. **Methods** After acetonitrile was added, the samples were vortex mixed and ultrasonically extracted, anhydrous magnesium sulfate and primary secondary amine (PSA) solid phase adsorbent were used to purify the

基金项目: 粮食质量安全过程保障与追溯技术集成与示范(2019YFC1605300)

Fund: Supported by the Integration and Demonstration of Grain Quality and Security Process Guarantee and Traceability Technology (2019YFC1605300)

\*通信作者: 罗云敬, 博士, 教授, 主要研究方向为分子毒理学与癌症防治。E-mail: luoyj@bjut.edu.cn

钱承敬, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: qianchengjing@cofco.com

\*Corresponding author: LUO Yun-Jing, Ph.D, Professor, College of Life Science and Bioengineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China. E-mail: luoyj@bjut.edu.cn

QIAN Cheng-Jing, Master, Senior Engineer, COFCO Nutrition & Health Research Institute, No.4 Road, Future Science Park South, Beijing, Changping District, Beijing 102209, China. E-mail: qianchengjing@cofco.com

samples, acetonitrile-0.1% formic acid aqueous solution (V:V) was used as mobile phase for gradient elution, the samples were separated by T3 column (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm), determined by multiple reaction monitoring (MRM) and quantified by external standard method. **Results** 101 kinds of pesticide residues were detected at 3 kinds of addition levels (50, 100 and 200 μg/kg), the recoveries ranged from 62.31% to 119.74%, the relative standard deviations were less than 15%, and the limits of quantification were 0.06-23.81 μg/kg. **Conclusion** This method is simple, rapid, sensitive and accurate, and can be used in routine screening of pesticide residues in main raw grain and oil.

**KEY WORDS:** QuEChERS; ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry; main raw grain and oil; pesticide residues

## 0 引言

粮食作物在生长和贮存过程中会受到病虫害的影响, 农业生产者为了提高产品质量和产量常会使用一些农药。农药在使用后必然会造成残留现象, 当残留超标时, 则会对人体造成毒害, 严重时甚至产生“三致”作用<sup>[1]</sup>。自 20 世纪中期以来, 已有超过 1000 种农药在各种粮食作物上使用, 用以确保粮食产量和储藏安全<sup>[2]</sup>。随着人民生活水平的提高, 对农药残留问题的关注和重视程度日益增强, 各国政府部门在粮食中农药的安全使用监督管理和对于农药残留问题的检查和监控力度也相应加强。但由于农药的不规范使用, 我国每年都会发生农药残留急性中毒事件。通过乱用、滥用以及过量使用农药的方式来增加粮食产量将不可避免地威胁到人们的健康, 同时对生态环境造成破坏<sup>[3]</sup>。另外, 目前我国粮食进出口贸易中还普遍面临着发达国家特别是日本、欧美之间的农残贸易壁垒。为了有效地保证我国的粮食质量安全, 维护进出口企业的利益, 对农药残留例行和及时的监测显得至关重要<sup>[4]</sup>。

目前, 粮食中农药残留问题主要集中在杀虫剂、杀菌剂、除草剂和植物生长调节剂等几大类。常用的检测方法主要有气相色谱法(gas chromatography, GC)<sup>[5-6]</sup>、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)<sup>[7-8]</sup>、气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)<sup>[9-10]</sup>、高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)<sup>[11-13]</sup>和高分辨质谱法<sup>[14]</sup>等。单一的色谱法易受杂质干扰出现假阳性, 且能够检测的农药残留种类有限, 灵敏度更高、选择性更强的色谱-质谱联用法已逐渐成为农药残留检测的主流技术。有机氯、有机磷和拟除虫菊酯类等易气化、易挥发的农药, 常用 GC 或 GC-MS/MS 进行分析测定<sup>[15]</sup>。氨基甲酸酯类、苯甲酰胺类以及一些苯并咪唑类农药极性较强、热稳定性差, 难以在 GC 或 GC-MS/MS 上有良好的响应, 而高效液相色谱法则很好地弥补了 GC 的不足之处, 沸点高、分子量较大和热不稳定的化合物适合在 HPLC 或 HPLC-MS/MS 中分析<sup>[16]</sup>, 再加上液相色谱技术的流动相和固定相可选择性多, 通过优化这些条件可以得到更好的分离效果和更强的鉴别能力, 使定量分析更加准确可靠。常用

的前处理方法主要有固相萃取法<sup>[17]</sup>、凝胶渗透色谱法<sup>[18]</sup>、加速溶剂萃取法<sup>[19]</sup>等, 这些方法均存在操作复杂、耗时、成本较高等问题。QuEChERS 方法具有简便、快速、安全、廉价等特点, 自问世以来便得到广泛关注, 现已衍生出多种版本, 广泛应用于食品中农药残留的分析研究。

我国 GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》制定了大部分农药在小麦、稻谷、玉米和大豆中的最大残留限量标准, 并指定了标准检测方法, 但是仍然有如磺草酮、氯噻啉、氟吡菌胺和噻苯隆等在粮食作物中常用的农药缺乏现行有效的检测标准; 此外, GB/T 20770—2008《粮谷中 486 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》、GB/T 5009.147—2003《植物性食品中除虫脲残留量的测定》、GB 23200.39—2016《食品安全国家标准 食品中噻虫嗪及其代谢物噻虫胺残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》和 GB/T 5009.102—2003《植物性食品中辛硫磷农药残留量的测定》标准中吡蚜酮、除虫脲、噻虫胺、噻虫嗪和辛硫磷的检出限已经无法满足 GB 2763—2019 的限量规定。因此, 面对越来越多的检测项目和越来越严格的指标要求, 开发快速、准确、灵敏的多农药残留检测方法具有重要意义。

本研究在 QuEChERS 方法的基础上进行适当改进, 应用于小麦、玉米、稻谷和大豆这几种主要原粮与油料基质中多农药残留的提取与净化中, 并结合高灵敏度和选择性的超高效液相色谱-三重四极杆质谱法, 针对国家标准中缺乏检测方法、检出限难以达到相应要求以及日常粮食农药残留检测中不合格率较高的部分农药品种, 建立了快速检测小麦、稻谷、玉米和大豆中 101 种常见农药残留量的方法, 旨在为原粮和油料基质中农药残留的检测提供技术参考和支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与设备

Nexera UHPLC LC-30A 超高效液相色谱仪(日本岛津公司); QTRAP 5500 三重四极杆质谱仪(美国 SCIEX 公司); Allegra 64R 台式高速离心机(美国贝克曼公司); Mili Q Advantage 超纯水系统(上海赛默生物科技发展有限公司); Dragon Lab QL902 涡旋振荡器、SB-1200 DTN 超声波清洗器(宁波新芝生物科技股份有限公司); BSA 224S-CW 电子

天平(德国赛多利斯公司)。

## 1.2 材料与试剂

甲醇、乙腈(色谱纯, 美国 Sigma 公司); 甲酸[色谱纯, 霍尼韦尔(上海)有限公司]; 氯化钠、无水硫酸镁(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); N-丙基硅烷化硅胶(primary secondary amine, PSA)固相吸附剂(天津博纳艾杰尔公司); 101 种农药残留混合标准品溶液(100 mg/L, 天津阿尔塔科技有限公司)。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 标准溶液配制

移取适量 101 种农药残留混合标准品溶液(100 mg/L)到 10 mL 容量瓶中, 用乙腈定容, 稀释成 10 mg/L 的混合标准储备液, 并于 -20 °C 下棕色瓶储存备用。用未检出目标化合物的粮食样品经提取、净化后的上清液作为溶液, 并采用逐级稀释法配制质量浓度分别为 0.005、0.020、0.050、0.100、0.200、0.500、1.000 mg/L 的基质匹配标准工作溶液, 且需用现配。

### 1.3.2 样品前处理

#### (1)提取

称取 10 g 研磨好的样品于 50 mL 离心管中, 再依次分别加入 20 mL 乙腈和 5 g 左右氯化钠, 盖紧管盖后涡旋混匀 3 min, 使样品与试剂充分混匀, 然后放入超声机中超声提取 30 min, 再将离心管放入离心机中, 以 8000 r/min 离心 5 min, 离心后的上清液待净化。

#### (2)净化

于预称量好的 10 mL 净化管(含有 125 mg PSA 和 500 mg 无水硫酸镁)中加入 5 mL 离心后的上清液, 拧紧盖子, 剧烈振荡 3 min, 使净化剂在样品提取溶液中充分混匀。将离心管放入离心机中, 在 8000 r/min 离心 5 min, 取 1 mL 上清液过 0.22 μm 微孔滤膜, 待测定。

### 1.3.3 仪器条件

#### (1)色谱条件

色谱柱: ACQUITY UPLC HSS T3 (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm), 进样量: 5 μL, 流速: 0.3 mL/min, 流动相: A 相为 0.1%甲酸水溶液, B 相为乙腈, 洗脱梯度: 0~0.5 min, 95% A; 0.5~3 min, 40% A; 3~7 min, 20% A; 7~10 min, 10% A; 10~12 min, 5% A; 12~13 min, 3% A; 13~15 min, 95% A。

#### (2)质谱条件

离子源: 电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI); 离子源温度: 550 °C; 离子源喷雾压: 5500 V(正模式)/-3000 V(负模式); 气帘气: 30 psi; 雾化气压力: 30 psi; 加热辅助气压力: 60 psi; 采用多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)扫描模式。

## 2 结果与分析

### 2.1 仪器条件优化

由于农残化合物种类较多, 少部分目标物需要在负模式下进行离子化才能达到最优的灵敏度, 故分别在电喷雾离子源正负离子模式下进行全扫描, 确定每一个化合物的母离子, 再进行子离子扫描, 每个目标物选取 2 对响应值高的特征离子对分别作为定量、定性离子对, 再进一步优化去簇电压和碎裂能量。101 种农药化合物的质谱条件见表 1。

对于定量分析来说, 仪器仅需采集离子对保留时间附近时间段即可, 非出峰时间段的采集是一种浪费。传统的 MRM 方法对目标化合物任何时间段均进行采集, 当同时分析上百对离子对时, 分摊在每一个化合物色谱峰的数据点数便很难满足要求(每个色谱峰至少 15 点以上)。QTRAP 5500 三重四极杆质谱系统的 Analyst 1.6 分析软件具有“Scheduled MRM”功能, 该功能根据化合物的保留时间设置合适的采集窗口, 可以实现仅对出峰时间段进行采集从而满足数据点数的要求, 保证了多农药残留定量分析时的准确性和可靠性。

表 1 质谱参数  
Table 1 Mass spectrum parameters

序号	化合物名称	保留时间/min	去簇电压/V	定量离子对( <i>m/z</i> )	碎裂能/V	定性离子对( <i>m/z</i> )	碎裂能/V
1	阿维菌素	10.05	80	890.1/305.2	20	890.1/567.3	13
2	多菌灵	0.75	165	192.0/160.0	39	192.0/132.0	36
3	吡虫啉	3.15	50	256.4/209.0	20	256.4/175.0	25
4	吡蚜酮	0.75	153	218.2/105.0	30	218.2/78.0	57
5	草除灵	5.48	186	244.2/111.0	37	244.2/152.0	40
6	除虫脲	5.58	68	311.1/157.9	20	311.1/140.9	43
7	稻瘟酰胺	6.53	144	329.2/86.1	27	329.2/125.0	62
8	敌草隆	4.58	120	233.2/72.0	22	233.2/160.0	20
9	啶虫脒	3.30	65	223.1/125.9	30	223.1/189.9	40
10	去裨安	8.40	183	376.3/190.1	15	376.3/161.0	35
11	呋虫胺	0.99	30	203.3/156.9	12	203.3/113.0	20
12	氟吡菌胺	5.70	150	383.1/173.0	28	383.1/144.9	66
13	氟啶虫胺腈	5.48	80	278.3/111.0	42	278.3/126.0	50
14	氟吗啉	4.43	205	372.4/165.0	38	372.4/226.0	52

表 1(续)

序号	化合物名称	保留时间/min	去簇电压/V	定量离子对( <i>m/z</i> )	碎裂能/V	定性离子对( <i>m/z</i> )	碎裂能/V
15	磺草酮	6.50	140	329.2/189.3	32	329.2/140.9	25
16	甲氨基阿维菌素苯 甲酸盐	5.10	80	886.2/158.2	50	886.2/126.1	65
17	甲基硫菌灵	4.05	155	343.3/151.0	27	343.3/92.9	62
18	甲萘唑	0.60	120	114.6/98.1	30	114.6/58.0	30
19	精甲霜灵	4.50	150	280.4/160.1	30	280.4/145.1	42
20	甲氧虫酰肼	5.78	182	369.4/149.0	21	369.4/133.0	30
21	氟吡啶	4.35	172	248.3/129.0	23	248.3/93.0	43
22	氯虫苯甲酰胺	4.88	211	484.3/286.1	17	484.3/452.8	23
23	氯噻啉	3.30	70	262.0/181.1	10	262.0/122.2	30
24	嘧啶肟草醚	8.48	190	610.3/413.0	14	610.3/180.0	38
25	灭多威	1.38	40	163.3/87.9	18	163.3/106.0	20
26	精二甲酚草胺	5.40	120	276.1/244.1	10	276.1/168.1	15
27	吡虫啉代谢物 UF	0.83	50	159.3/102.2	15	159.3/67.1	20
28	啶菌噁唑	3.45	75	289.3/120.0	29	289.3/92.0	48
29	多杀菌素	4.50	47	732.6/142.0	51	732.6/98.1	31
30	噁霉灵	1.32	30	100.1/44.2	15	100.1/54.1	12
31	丁香菊酯	8.33	100	437.1/205.1	11	437.1/145.1	20
32	敌百虫	1.32	120	257.0/109.0	20	257.0/221.0	10
33	虫酰肼	6.23	28	353.3/297.2	11	353.3/133.1	28
34	内吸磷	4.73	14	259.1/89.1	26	259.1/61.0	30
35	噻氮灵	4.43	70	435.0/389.8	22	435.0/214.9	48
36	氰氟虫腙	7.95	140	507.2/178.1	30	507.2/287.2	30
37	噻苯隆	3.83	20	221.0/102.1	16	221.0/128.0	17
38	噻虫胺	1.58	30	250.0/169.0	12	250.0/132.0	18
39	噻虫啉	3.68	32	253.0/126.0	20	253.0/90.1	40
40	噻虫嗪	1.32	80	292.0/132.0	33	292.0/211.2	10
41	噻螨酮	8.85	30	353.0/228.1	14	353.0/168.1	26
42	杀铃脲	6.53	30	359.0/156.1	16	359.0/139.1	35
43	四螨嗪	7.20	35	303.0/138.0	22	303.0/102.0	25
44	五氟磺草胺	4.58	33	484.2/195.1	40	484.2/163.8	55
45	甜菜宁	5.03	30	301.0/168.0	10	301.0/136.0	22
46	辛硫磷	7.28	30	299.0/129.0	13	299.0/153.0	7
47	蚜灭磷	1.28	30	288.0/146.0	10	288.0/118.0	28
48	亚胺唑	7.65	30	411.1/125.1	28	411.1/171.0	18
49	乙嘧啶	0.68	90	210.1/140.1	30	210.1/98.0	39
50	鱼藤酮	6.08	37	395.0/192.1	24	395.0/213.1	24
51	唑啉酯	9.08	90	422.2/366.1	32	422.2/214.0	58
52	唑啉菌胺	5.10	40	276.1/175.8	35	276.1/148.6	37
53	矮壮素	0.55	20	122.1/58.1	41	122.1/63.0	29
54	苯酰菌胺	6.98	55	336.2/187.1	32	336.2/204.1	23
55	环酰菌胺	5.55	120	302.1/55.0	80	302.1/97.1	44
56	苄嘧磺隆	4.73	50	411.1/149.0	21	411.1/182.0	19
57	环丙嘧磺隆	5.70	50	422.1/260.9	18	422.1/218.0	26
58	氯啉菌酯	7.80	60	392.9/194.0	9	392.9/163.0	21
59	氟噻甲草酯	6.45	35	404.0/344.1	23	404.0/274.1	28
60	生物苄呋菊酯	10.35	35	339.2/171.1	16	339.2/128.1	28
61	双炔酰菌胺	5.33	42	412.1/328.1	14	412.1/124.9	34
62	烯肟菌胺	7.43	50	434.1/171.0	27	434.1/136.1	46
63	乙基多杀菌素	5.18	150	760.7/142.2	28	760.7/203.1	32
64	唑啉草酯	6.00	71	401.2/317.2	21	401.2/57.2	32
65	醚苯磺隆	4.13	30	402.0/167.1	17	402.0/141.0	20
66	醚磺隆	4.05	46	414.1/183.0	25	414.1/83.1	45

表 1(续)

序号	化合物名称	保留时间/min	去簇电压/V	定量离子对( <i>m/z</i> )	碎裂能/V	定性离子对( <i>m/z</i> )	碎裂能/V
67	霜脲氰	3.60	30	199.0/128.0	15	199.0/111.0	20
68	胺唑草酮	3.75	50	242.2/143.1	17	242.2/55.0	15
69	吡噻菌胺	6.53	82	360.0/276.0	14	360.0/177.0	35
70	丙噻啉磺隆	5.03	28	456.0/261.0	15	456.0/196.0	15
71	敌草胺	5.70	120	272.2/129.2	15	272.2/171.1	15
72	敌草腈	5.63	120	173.1/109.0	39	173.1/145.0	28
73	丁噻隆	3.60	80	229.0/172.0	46	229.0/116.0	73
74	呋草酮	5.10	120	334.0/247.1	30	334.0/303.0	20
75	氟胺磺隆	5.40	50	493.1/264.0	20	493.1/96.1	54
76	氟节胺	8.78	100	422.0/143.0	20	422.0/376.2	48
77	氟噻草胺	6.08	30	364.0/194.1	11	364.0/152.1	20
78	氟唑环菌胺	5.63	72	332.0/158.8	19	332.0/291.8	13
79	氟唑菌酰胺	5.40	75	382.2/158.9	30	382.2/207.0	30
80	硅噻菌胺	6.30	20	268.1/252.0	8	268.1/73.1	27
81	糖草酯	7.50	130	429.1/85.0	18	429.1/299.1	18
82	咪唑菌酮	5.40	75	312.1/236.0	20	312.1/92.0	20
83	啉虫丙醚	12.31	120	492.0/110.9	56	492.0/163.9	72
84	申噻霉素	4.28	44	225.1/207.1	16	225.1/179.0	26
85	四氟醚唑	5.48	41	372.0/159.0	30	372.0/70.1	20
86	乙拌磷	7.50	30	275.0/89.0	10	275.0/61.1	20
87	乙噻酚磺酸酯	5.03	20	317.0/166.0	25	317.0/108.0	25
88	乙氧唑草黄	5.70	35	287.1/121.1	20	287.1/259.1	10
89	异噁唑草酮	5.33	30	360.0/250.9	14	360.0/219.9	40
90	吲唑磺菌胺	7.80	80	466.0/227.0	22	466.0/148.1	45
91	种菌唑	6.62	22	334.2/70.0	25	334.2/125.0	46
92	毒氟磷	6.38	25	409.1/251.0	35	409.1/271.1	19
93	乙氧唑啉	5.25	80	218.2/176.1	53	218.2/190.1	45
94	苯噻磺草胺	5.24	-20	499.1/348.0	-40	499.1/328.15	-28
95	噁唑菌酮	6.89	-100	372.9/282.2	-27	372.9/76.9	-38
96	氟虫脲	8.62	-80	487.3/467.0	-15	487.3/156.0	-28
97	丙硫菌唑	6.07	-150	341.9/99.9	-26	341.9/180.0	-27
98	甲磺草胺	4.34	-140	385.9/307.3	-35	385.9/335.8	-35
99	甲基二磺隆	4.38	-38	502.1/267.1	-28	502.1/347.0	-15
100	灭草松	4.42	-35	239.0/132.0	-26	239.0/197.0	-50
101	乙虫腈	5.02	-62	395.0/330.0	-22	395.0/250.0	-36

## 2.2 流动相条件优化

流动相的组成不仅会影响目标化合物的保留时间和峰形,还会影响离子化效率,进而影响灵敏度。本研究比较了甲醇-水、乙腈-水和乙腈-0.1%甲酸水溶液(V:V) 3种流动相组合对分析结果的影响。结果显示:甲醇-水体系作为流动相时大部分化合物响应略低于乙腈-水体系,但乙腈-水作为流动相时部分化合物(唑啉菌胺、氟啉虫脲等)分离效果差,而当乙腈-0.1%甲酸水溶液(V:V)作为流动相时,则得到了较好的分离效果和响应。甲酸的加入可以增加色谱柱的保留能力,提高分离能力,因此本研究选择乙腈-0.1%甲酸水(V:V)作为流动相。优化后的 101 种农药残留混合标准溶液的 MRM 色谱图见图 1。

## 2.3 提取溶剂优化

在提取农药时,尽可能少地提取出杂质而尽可能多地提

取出目标物是整个实验的关键。本研究考察了乙腈、甲醇和丙酮这 3 种溶剂的提取效果,发现用甲醇提取时,部分化合物回收率偏低,不能完全提取;当丙酮作为提取溶剂时,提取液中含有较多杂质,对目标物峰型有一定影响;乙腈由于其对农药溶解性强,同时对脂肪和亲脂性色素等杂质溶解度小,采用乙腈提取时所有目标组分的回收率均能满足相应要求。考虑到酸性条件下有利于农药化合物的离子化,进一步对比了乙腈和 1%乙酸-乙腈溶液(V:V)作为提取溶剂时目标物的回收率,发现各组分的回收率无显著差异( $P>0.05$ ),但采用乙腈提取时大部分化合物回收率都略高于采用 1%乙酸-乙腈溶液(V:V)提取时的回收率,故最终选择乙腈作为提取溶剂。

## 2.4 加水量与缓冲盐优化

QuEChERS 方法最初是为含水量高的蔬菜水果类基质所设计,粮食类基质含水量较低,在前处理过程中常采

用先加水浸润的方式来提高萃取效果<sup>[20-21]</sup>, 而近年来也有部分研究表明直接加入提取溶剂也能获得较好的提取效果<sup>[22-23]</sup>。因此, 本研究在添加水平为 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的条件下考察了加水量分别为 0、10 和 20 mL 时各组分的回收率。结果表明, 当加水量为 20 mL 时, 仅有 94 种农药化合物回收率满足 60%~120%。当加水量为 0 和 10 mL 时所有目标化合物回收率均在 60%~120%之间, 且各组分回收率无显著差异( $P>0.05$ )。故最终选择不进行加水浸润处理。

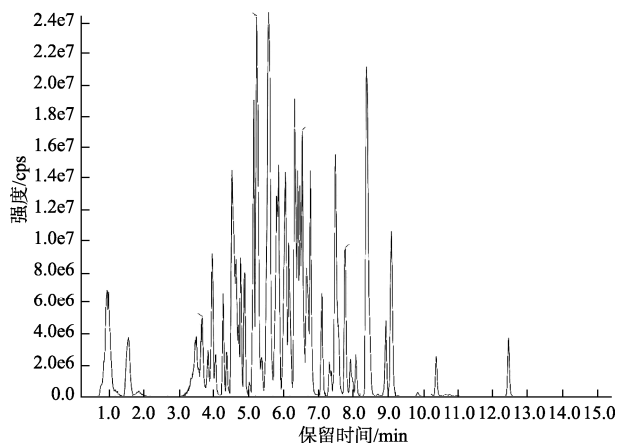


图 1 101 种农药化合物总离子流色谱图

Fig.1 Total ion flow chromatogram of 101 kinds of pesticide compounds

QuEChERS 方法常将无水  $\text{MgSO}_4$  和  $\text{NaCl}$  混合使用, 以获得最佳盐析效果。无水  $\text{MgSO}_4$  主要作用是吸收水分从而促进液液分配, 但其水化过程也会因为放热而影响部分农药回收率。本研究考察了无水  $\text{MgSO}_4$  和  $\text{NaCl}$  以不同剂量使用时(4 g 无水  $\text{MgSO}_4$ +1 g  $\text{NaCl}$ 、2 g 无水  $\text{MgSO}_4$ +3 g  $\text{NaCl}$ 、0 g 无水  $\text{MgSO}_4$ +5 g  $\text{NaCl}$ )对农药化合物提取效果的影响。结果表明, 无水  $\text{MgSO}_4$  添加量为 4 g 时存在极性杂质干扰而影响部分化合物提取效果, 无水  $\text{MgSO}_4$  添加量为 2 g 时各组分的回收率较单独添加 5 g  $\text{NaCl}$  时稍低。故最终选择添加 5 g  $\text{NaCl}$  作为缓冲盐。

## 2.5 净化条件优化

在样品前处理过程中如果没有将杂质充分去除会影响测定结果的准确性, 甚至会造成仪器的污染及灵敏度的降低。因此, 样品前处理中对净化方法的正确选择和优化是进行多农药残留检测工作的关键。QuEChERS 方法常用的净化剂有 PSA、 $\text{C}_{18}$  和石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)等。PSA 可以吸附有机酸和部分糖类和脂类;  $\text{C}_{18}$  主要去除脂肪和少部分色素; GCB 主要用于吸附色素。由于原粮和油料基质色素含量较少, 考虑到 GCB 对平面结构农药的吸附性, 故不选择 GCB 作为净化剂。本研究在添加水平为 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的条件下考察了 PSA 和  $\text{C}_{18}$  用量对回收率的影响。

首先在未添加  $\text{C}_{18}$  的情况下考察了 PSA 用量(25、50、

125 mg)对农药回收率的影响。结果显示, 当 PSA 用量为 25 mg 时, 回收率在 46.04%~146.45%之间; 当 PSA 用量为 50 mg 时, 回收率为 48.98%~145.32%; 当 PSA 用量为 125 mg 时, 回收率为 62.31%~119.74%, 故选择 PSA 用量为 125 mg。

在确定 PSA 用量为 125 mg 条件下, 考察了  $\text{C}_{18}$  用量(50、100、250 mg)对回收率的影响。结果发现, 当  $\text{C}_{18}$  用量为 50 mg 时, 回收率在 42.41%~146.22%之间; 当加入 100 mg  $\text{C}_{18}$  时, 回收率在 37.05%~145.25%之间; 当  $\text{C}_{18}$  用量为 250 mg 时, 回收率在 28.37%~145.51%之间。随着  $\text{C}_{18}$  用量的增加, 部分化合物(如矮壮素、甲哌鎓等)的回收率呈偏低趋势, 而部分化合物(如生物吡啶菊酯等)回收率则偏高。综上, 本研究选择不加入  $\text{C}_{18}$ 。

## 2.6 基质效应

基质效应(matrix effect, ME)是农药残留分析中普遍存在的现象, 一般是指基质中其他组分对目标物的离子化产生抑制或增强作用, 导致目标物在纯溶剂中和基质中的响应存在较大差异, 从而影响结果的准确性。在前处理过程中尽可能将样品净化干净可以有效降低基质效应<sup>[24]</sup>, 在此基础上, 还可以通过同位素内标校正<sup>[25]</sup>、加入分析保护剂<sup>[26]</sup>及配制基质标准工作溶液等方式进一步消除基质干扰。本研究的目标农药化合物较多, 从节约成本和方便操作的角度出发, 选择采用配制基质标准溶液的方式来降低基质效应。基质效应的计算公式为:  $\text{ME}=[(\text{基质标准曲线线性方程斜率}/\text{溶剂标准曲线线性方程斜率})-1]\times 100\%$ 。 $|\text{ME}|<20\%$ 为弱基质效应,  $20\%<|\text{ME}|<50\%$ 为中等基质效应,  $|\text{ME}|>50\%$ 为强基质效应。将小麦、稻谷、玉米和大豆 4 种基质的空白提取液配制成基质匹配标准工作液与乙腈作为溶剂配制的溶剂标准工作液进行对比。结果发现, 小麦基质中 8 种农药表现出强基质效应, 31 种表现出中等基质效应; 稻谷基质中 3 种农药表现出强基质效应, 21 种表现出中等基质效应; 玉米基质中 2 种农药表现出强基质效应, 28 种表现出中等基质效应; 大豆基质中 9 种农药表现出强基质效应, 27 种表现出中等基质效应。因此, 选择基质匹配标准工作液进行定量分析, 以确保数据的准确性。

## 2.7 方法学验证

### 2.7.1 线性关系、检出限、定量限

以未检出目标农药残留的小麦样品为例, 按照 1.3.2 节方法处理得到空白基质提取液, 用来配制标准工作溶液。以各农药残留化合物质量浓度( $X$ ,  $\mu\text{g}/\text{L}$ )为横坐标, 定量离子峰面积( $Y$ )为纵坐标建立标准工作曲线。结果显示, 101 种农药化合物有良好的线性关系, 相关系数均大于 0.99。根据各化合物在谱图上的峰高以及峰附近的平均噪声高度计算信噪比, 分别以 3 倍信噪比和 10 倍信噪比计算其对应浓度, 确定每一个化合物的检出限和定量限。结果如表 2 所示, 检出限为 0.02~7.14  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 定量限为 0.06~23.81  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 均远低于我国规定的粮食中农药残留限量标准。

## 2.7.2 回收率和精密度

取空白粮食样品,选择3个浓度水平(50、100和200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )进行加标,每个加标水平进行6次平行实验,计算平均回收率和相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)。结果显示,所有目标化合物的回收率在62.31%~119.74%之间,RSD为0.62%~14.53%,满足GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范食品理化检测》中的标准要求,该方法可用于实际样品中农药残留的检测分析。

表2 101种化合物的线性方程、线性范围、相关系数、检出限和定量限

Table 2 Linear equations, linearity ranges, correlation coefficients, detection limits and quantitative limits of 101 kinds of compounds

序号	线性方程	线性范围 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	相关 系数	检出限( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		定量限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
				本方法	标准 方法	
1	$Y=3.74\times 10^3 X$	20~500	0.9955	0.49	15	1.64
2	$Y=4.39\times 10^4 X$	5~200	0.9965	0.21	0.23	0.69
3	$Y=2.05\times 10^4 X$	20~500	0.9988	0.46	11	1.54
4	$Y=3.73\times 10^4 X$	20~500	0.9912	0.53	17.14	1.76
5	$Y=3.73\times 10^4 X$	5~200	0.9979	0.13	/	0.42
6	$Y=4.35\times 10^4 X$	5~200	0.9910	0.14	40	0.48
7	$Y=3.21\times 10^4 X$	5~200	0.9916	0.13	19.7	0.42
8	$Y=3.93\times 10^4 X$	5~200	0.9965	0.14	0.78	0.46
9	$Y=7.57\times 10^4 X$	5~200	0.9953	0.06	0.72	0.21
10	$Y=1.42\times 10^5 X$	5~200	0.9916	0.02	15	0.06
11	$Y=7.47\times 10^3 X$	50~1000	0.9985	1.37	5.09	4.55
12	$Y=5.64\times 10^4 X$	5~200	0.9952	0.07	/	0.24
13	$Y=9.31\times 10^3 X$	20~500	0.9905	0.40	/	1.35
14	$Y=1.34\times 10^4 X$	5~200	0.9931	0.06	/	0.19
15	$Y=9.26\times 10^3 X$	20~500	0.9954	0.34	/	1.12
16	$Y=9.86\times 10^4 X$	5~200	0.9978	0.07	0.08	0.23
17	$Y=8.04\times 10^4 X$	20~500	0.9965	0.31	10	1.03
18	$Y=1.24\times 10^4 X$	20~500	0.9995	0.78	/	2.60
19	$Y=9.47\times 10^4 X$	5~200	0.9922	0.11	0.77	0.35
20	$Y=4.21\times 10^3 X$	5~200	0.9940	0.07	1.85	0.25
21	$Y=4.96\times 10^4 X$	5~200	0.9972	0.06	30	0.20
22	$Y=3.64\times 10^3 X$	5~200	0.9917	0.11	/	0.38
23	$Y=6.77\times 10^3 X$	50~1000	0.9963	3.95	/	13.16
24	$Y=4.25\times 10^4 X$	5~200	0.9908	0.05	/	0.17
25	$Y=2.91\times 10^4 X$	5~200	0.9901	0.29	4.78	0.96
26	$Y=4.17\times 10^4 X$	5~200	0.9963	0.04	2.15	0.14
27	$Y=6.90\times 10^4 X$	5~200	0.9967	0.15	5.09	0.50
28	$Y=9.38\times 10^4 X$	5~200	0.9957	0.12	/	0.39
29	$Y=1.13\times 10^5 X$	5~200	0.9956	0.09	0.14	0.31
30	$Y=5.75\times 10^3 X$	50~1000	0.9966	5.23	/	17.43
31	$Y=2.28\times 10^5 X$	5~200	0.9940	0.03	/	0.11
32	$Y=1.26\times 10^4 X$	20~500	0.9916	0.52	0.56	1.73
33	$Y=2.82\times 10^5 X$	5~200	0.9958	0.07	6.95	0.22
34	$Y=2.86\times 10^4 X$	20~500	0.9908	0.31	3.39	1.05
35	$Y=3.66\times 10^4 X$	5~200	0.9905	0.14	/	0.47
36	$Y=2.07\times 10^4 X$	5~200	0.9906	0.18	10	0.60
37	$Y=2.84\times 10^4 X$	5~200	0.9901	0.28	/	0.94
38	$Y=1.08\times 10^4 X$	20~500	0.9993	0.88	31.5	2.94
39	$Y=4.65\times 10^4 X$	5~200	0.9913	0.08	0.09	0.28

表2(续)

序号	线性方程	线性范围 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	相关 系数	检出限( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		定量限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
				本方法	标准 方法	
40	$Y=4.18\times 10^3 X$	20~500	0.9920	0.37	16.5	1.23
41	$Y=4.18\times 10^4 X$	5~200	0.9994	0.27	5.9	0.90
42	$Y=4.17\times 10^4 X$	5~200	0.9913	0.13	0.98	0.44
43	$Y=2.33\times 10^4 X$	5~200	0.9923	0.18	0.38	0.60
44	$Y=1.43\times 10^5 X$	5~200	0.9901	0.08	/	0.27
45	$Y=6.49\times 10^4 X$	5~200	0.9909	0.08	1.12	0.28
46	$Y=8.99\times 10^3 X$	20~500	0.9904	0.74	41.4	2.46
47	$Y=5.64\times 10^4 X$	5~200	0.9935	0.09	1.14	0.30
48	$Y=7.53\times 10^4 X$	5~200	0.9939	0.14	5.13	0.46
49	$Y=6.39\times 10^4 X$	5~200	0.9963	0.11	0.14	0.36
50	$Y=1.88\times 10^4 X$	20~500	0.9909	0.34	0.58	1.13
51	$Y=2.88\times 10^4 X$	5~200	0.9970	0.05	0.68	0.16
52	$Y=5.64\times 10^4 X$	5~200	0.9959	0.25	/	0.83
53	$Y=2.09\times 10^4 X$	20~500	0.9920	0.67	10	2.23
54	$Y=7.79\times 10^4 X$	5~200	0.9951	0.09	1.12	0.29
55	$Y=1.41\times 10^4 X$	5~200	0.9974	0.28	/	0.93
56	$Y=4.83\times 10^4 X$	5~200	0.9969	0.24	10	0.79
57	$Y=9.45\times 10^4 X$	5~200	0.9981	0.24	5	0.80
58	$Y=2.63\times 10^4 X$	5~200	0.9979	0.12	/	0.42
59	$Y=9.36\times 10^3 X$	5~200	0.9933	0.19	/	0.63
60	$Y=2.71\times 10^4 X$	20~500	0.9975	0.50	3.71	1.68
61	$Y=2.34\times 10^4 X$	5~200	0.9940	0.07	/	0.22
62	$Y=1.26\times 10^5 X$	5~200	0.9926	0.05	/	0.18
63	$Y=5.81\times 10^4 X$	20~500	0.9974	0.55	/	1.83
64	$Y=3.16\times 10^4 X$	5~200	0.9916	0.10	/	0.34
65	$Y=3.90\times 10^4 X$	5~200	0.9902	0.22	5	0.73
66	$Y=1.07\times 10^5 X$	5~200	0.9907	0.10	5	0.33
67	$Y=1.08\times 10^4 X$	20~500	0.9990	0.41	27.8	1.37
68	$Y=2.33\times 10^5 X$	5~200	0.9970	0.11	/	0.36
69	$Y=5.95\times 10^5 X$	5~200	0.9934	0.08	/	0.28
70	$Y=3.39\times 10^4 X$	5~200	0.9914	0.09	/	0.31
71	$Y=1.47\times 10^5 X$	5~200	0.9987	0.12	0.14	0.42
72	$Y=5.36\times 10^3 X$	20~500	0.9994	0.36	0.87	1.20
73	$Y=5.25\times 10^3 X$	20~500	0.9940	0.71	/	2.36
74	$Y=2.20\times 10^4 X$	5~200	0.9934	0.05	0.22	0.18
75	$Y=4.48\times 10^4 X$	5~200	0.9981	0.04	/	0.13
76	$Y=2.59\times 10^3 X$	20~500	0.9909	0.77	8.33	2.57
77	$Y=5.74\times 10^4 X$	5~200	0.9963	0.10	/	0.33
78	$Y=6.76\times 10^4 X$	5~200	0.9922	0.07	/	0.22
79	$Y=6.03\times 10^3 X$	20~500	0.9974	0.64	/	2.14
80	$Y=2.06\times 10^5 X$	5~200	0.9973	0.03	/	0.08
81	$Y=4.61\times 10^4 X$	20~500	0.9926	0.40	/	1.32
82	$Y=1.75\times 10^5 X$	5~200	0.9907	0.06	6.67	0.20
83	$Y=2.11\times 10^4 X$	20~500	0.9992	0.51	/	1.70
84	$Y=1.85\times 10^5 X$	5~200	0.9956	0.24	/	0.79
85	$Y=1.40\times 10^5 X$	5~200	0.9966	0.12	6.67	0.41
86	$Y=8.28\times 10^3 X$	5~200	0.9949	0.18	117.42	0.59
87	$Y=9.75\times 10^4 X$	5~200	0.9925	0.10	0.18	0.32
88	$Y=3.41\times 10^3 X$	20~500	0.9906	0.59	93	1.95
89	$Y=1.85\times 10^4 X$	5~200	0.9908	0.19	/	0.62
90	$Y=5.40\times 10^3 X$	20~500	0.9909	0.43	/	1.45
91	$Y=1.42\times 10^5 X$	5~200	0.9906	0.08	/	0.28
92	$Y=4.25\times 10^4 X$	5~200	0.9962	0.02	/	0.08
93	$Y=3.42\times 10^5 X$	50~1000	0.9951	5.93	50	19.78
94	$Y=1.29\times 10^4 X$	20~500	0.9935	0.32	/	1.06
95	$Y=3.37\times 10^3 X$	50~1000	0.9978	7.14	11.32	23.81
96	$Y=4.59\times 10^3 X$	50~1000	0.9951	1.50	12.53	5.00
97	$Y=1.93\times 10^4 X$	5~200	0.9979	0.24	/	0.81
98	$Y=1.15\times 10^3 X$	50~1000	0.9945	2.50	/	8.33
99	$Y=3.73\times 10^4 X$	5~200	0.9920	0.21	/	0.70
100	$Y=6.93\times 10^4 X$	20~500	0.9909	0.49	0.52	1.65
101	$Y=7.09\times 10^4 X$	5~200	0.9964	0.09	9.96	0.30

注:/表示标准方法中无该化合物检出限。

### 2.8 实际样品检测

采用所建立的方法对来自我国不同地区的 83 份小麦、98 份稻谷、105 份玉米和 20 份大豆进行检测, 一共有 19 种农药被检出, 但残留量均未超过国家限量标准规定的最大残留限量, 如表 3 所示。多菌灵、稻瘟酰胺、啉虫脒、吡蚜酮和氯虫苯甲酰胺等是检出频次最高的几种农药, 它们都是杀虫剂或杀菌剂, 可见在粮食作物种植和贮存过程中使用农药防治虫害和病害是比较普遍的现象, 相关部门应重点关注这些在粮食中常见的杀虫剂、杀菌剂农药种类, 提高粮食产品质量, 保障饮食安全。

表 3 实际样品中农药残留检出情况  
Table 3 Detection of pesticide residues in actual samples

样品类型	检出农药名称	检出频次	检出范围 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
小麦	多菌灵	10	2.63~26.32
小麦	甲基硫菌灵	9	9.02~139.71
小麦	啉虫脒	2	1.58~2.36
小麦	杀铃脲	3	0.87~7.48
小麦	吡虫啉	1	2.03
小麦	苄嘧磺隆	1	5.87
小麦	矮壮素	2	11.38~25.13
稻谷	多菌灵	6	0.76~29.24
稻谷	甲基硫菌灵	1	93.93
稻谷	稻瘟酰胺	12	2.72~577.58
稻谷	精甲霜灵	1	2.73
稻谷	阿维菌素	9	2.34~24.17
稻谷	啉虫脒	11	0.43~144.66
稻谷	吡虫啉	3	5.31~21.63
稻谷	吡蚜酮	20	0.88~32.68
稻谷	氯虫苯甲酰胺	24	1.14~69.63
稻谷	呋虫胺	5	58.58~515.78
稻谷	甲氧虫酰肼	3	5.03~13.23
稻谷	噻虫胺	2	3.71~13.18
稻谷	噻虫啉	3	0.64~97.47
稻谷	噻虫嗪	5	4.29~77.05
稻谷	苄嘧磺隆	9	0.92~23.85
稻谷	磺草酮	3	28.62~42.83
稻谷	矮壮素	2	5.36~12.93
稻谷	甲哌鎓	1	6.82
玉米	多菌灵	2	1.48~2.41
玉米	啉虫脒	1	0.36
玉米	苄嘧磺隆	1	0.92
玉米	矮壮素	4	9.11~154.99
大豆	多菌灵	2	2.53~3.41
大豆	精甲霜灵	1	2.43
大豆	吡虫啉	1	2.12

### 3 结论

本研究在 QuEChERS 方法的基础上对前处理过程中提取和净化等条件进行了优化, 建立了超高效液相色谱-

三重四极杆质谱法测定主要原粮和油料中 101 种农药残留的快速检测方法。该方法在 3 个浓度添加水平下回收率在 62.31%~119.74%之间, 相对标准偏差小于 15%, 定量限为 0.06~23.81  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 15 min 内即可完成粮食样品中农药残留的高通量检测。该方法操作简单、快速、农药种类覆盖范围较广、有较高的灵敏度和精密度, 能满足农药残留日常风险监测的需求, 为农药残留定性定量分析提供了可靠的技术手段。

### 参考文献

- [1] 潘丽静. 关注农药残留危害确保蔬菜食品安全[J]. 食品安全导刊, 2018, 205(14): 29.  
PAN LJ. Pay attention to the harm of pesticide residues to ensure the safety of vegetable food [J]. Chin Food Saf Magaz, 2018, 205(14): 29.
- [2] ZANELLA R, DAMIAN O, FRIGGI C, *et al.* An overview about recent advances in sample preparation techniques for pesticide residues analysis in cereals and feedstuffs [M]. Croatia: Pesticides-Recent Trends in Pesticide Residue Assay, 2012.
- [3] AMARAL S, GUIDI L, BEATRIZ D, *et al.* Pesticides in honey: A review on chromatographic analytical methods [J]. Talanta, 2016, 149: 124-141.
- [4] 贺泽英, 刘潇威. 农产品中农药残留分析技术研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2016, 33(4): 310-319.  
HE ZY, LIU XW. Research progress of pesticide residue analysis technology in agricultural products [J]. J Agric Res Environ, 2016, 33(4): 310-319.
- [5] 张慧. 全自动固相萃取-气相色谱法测定粮谷中 11 种农药残留的研究[J]. 粮食科技与经济, 2019, 44(7): 89-91.  
ZHANG H. Research of determination organophosphorus residues in cereal grain by automatic solid phase extraction-gas chromatography [J]. Grain Technol Econ, 2019, 44(7): 89-91.
- [6] 李丽娟, 吴青, 翁柔丹, 等. 气相色谱法同时测定果蔬及粮谷中 6 种除草剂残留[J]. 食品工业科技, 2014, 35(18): 84-88, 97.  
LI LJ, WU Q, WENG RD, *et al.* Simultaneous determination of 6 herbicides in vegetables, fruits and cereals by gas chromatography [J]. Sci Technol Food Ind, 2014, 35(18): 84-88, 97.
- [7] 郭爱华, 李晔, 王玮, 等. 高效液相色谱法测定粮谷中 13 种农药残留[J]. 预防医学情报杂志, 2018, 34(5): 631-636.  
GUO AIH, LI Y, WANG W, *et al.* Determination of 13 pesticide residues in grains by HPLC [J]. J Prev Med Inf, 2018, 34(5): 631-636.
- [8] 赫彩霞, 王姣姣, 高文惠. 高效液相色谱-DAD 法检测粮谷作物中多种菊酯类农药残留[J]. 粮食与油脂, 2015, 28(4): 58-60.  
HAO CX, WANG JJ, GAO WH. Simultaneous analysis of multiple pyrethroid pesticide residues in grains by HPLC-DAD [J]. J Cere Oils, 2015, 28(4): 58-60.
- [9] HAKAMI RA, AQEL A, GHAFR AA, *et al.* Development of QuEChERS extraction method for the determination of pesticide residues in cereals using DART-ToF-MS and GC-MS techniques. Correlation and quantification study [J]. J Food Compos Anal, 2021: 103822. DOI: 10.1016/j.jfca.2021.103822
- [10] WALORCZYK S, DROZDYNSKI D. Improvement and extension to new analytes of a multi-residue method for the determination of pesticides in cereals and dry animal feed using gas chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry revisited [J]. J Chromatogr A, 2012, 1251: 219-231.
- [11] 林守二, 杨丽娟, 郑仁锦, 等. 超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱快速筛查蔬菜中 18 种农药残留[J]. 分析测试学报, 2021, 37(3):



- 279-286.  
LIN SER, YANG LJ, ZHENG RJ, *et al.* Rapid screening of 18 pesticide residues in vegetables by ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole-time of flight mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2021, 37(3): 279-286.
- [12] 周秀锦, 陈宇, 杨赛军, 等. 超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱法非靶向快速筛查进口粮食中未知的农药残留[J]. *色谱*, 2017, 35(8): 787-793.  
ZHOU XJ, CHEN Y, YANG SJ, *et al.* Rapid screening of pesticide residues in imported grains by ultra-performance liquid chromatography-quadrupole-time of flight mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2017, 35(8): 787-793.
- [13] LI P, YANG X, MIAO H, *et al.* Simultaneous determination of 19 triazine pesticides and degradation products in processed cereal samples from Chinese total diet study by isotope dilution-high performance liquid chromatography-linear ion trap mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2013, 781: 63-71.
- [14] 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.
- [15] 郭艳, 崔方让. 气相色谱法在农产品农药残留检测中的应用[J]. *现代农业科技*, 2021, (3): 229-230.  
GUO Y, CUI FR. Application of gas chromatography in the detection of pesticide residues in agricultural products [J]. *Mod Agric Sci Technol*, 2021, (3): 229-230.
- [16] 赵军溪. UPLC-MS/MS 测定蔬菜中氨基甲酸酯类农药[J]. *食品安全导刊*, 2021, (6): 101-102.  
ZHAO JX. Determination of carbamate pesticides in vegetables by UPLC-MS/MS [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2021, (6): 101-102.
- [17] 吴岩, 姜冰, 张辛博, 等. 固相萃取-多维气相色谱-串联质谱法测定粮谷中 31 种农药残留[J]. *环境化学*, 2016, 35(1): 225-228.  
WU Y, JIANG B, ZHANG XB, *et al.* Determination of 31 pesticides residual in cereals by SPE-multidimensional gas chromatography-tandem mass spectrum [J]. *Environ Chem*, 2016, 35(1): 225-228.
- [18] 贾玮, 凌云, 郝静, 等. 在线凝胶渗透色谱串联气相色谱-质谱快速测定粮谷及油料作物中 29 种农药残留[J]. *分析测试学报*, 2012, 31(10): 1217-1222.  
JIA W, LING Y, HAO J, *et al.* Rapid determination of 29 pesticide residues in cereals and oil crops by online gel permeation chromatography coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2012, 31(10): 1217-1222.
- [19] 孟祥龙, 张云清, 范广宇, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定粮谷中的 51 种农药残留[J]. *食品科学*, 2016, 37(22): 216-223.  
MENG XL, ZHANG YQ, FAN GY, *et al.* Determination of 51 pesticide residues in cereals using accelerated solvent extraction and gas chromatography-triple quadrupole-tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2016, 37(22): 216-223.
- [20] 张月辉, 田甜, 王志刚. 分散固相萃取-气相色谱串联质谱法检测大米中 35 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(23): 7825-7831.  
ZHANG YH, TIAN T, WANG ZG. Simultaneous determination of 35 kinds of pesticide residues in rice by dispersive solid phase extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(23): 7825-7831.
- [21] 陈慧菲, 郁海菲. QuEChERS-超高效液相色谱串联质谱法检测粮谷中 10 种农药残留[J]. *粮食与油脂*, 2020, 33(9): 86-89.  
CHEN HF, YU HF. Determination of 10 pesticide residues in grain by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Cere Oils*, 2020, 33(9): 86-89.
- [22] 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.
- [23] 符靖雯, 林玉婵, 黄梅花, 等. QuEChERS 萃取结合 GC-ECD 测定甜玉米中多种有机氯及拟除虫菊酯类农药残留[J]. *理化检验-化学分册*, 2017, 53(9): 1036-1041.  
FU JW, LIN YC, HUANG MH, *et al.* Determination of organochlorine and pyrethroid pesticide residues in sweet corn by GC-ECD with QuEChERS extraction method [J]. *Phys Test Chem Anal (Part B: Chem Anal)*, 2017, 53(9): 1036-1041.
- [24] 董榕贵, 周红, 陈朝欢, 等. QuEChERS 结合 GC-MS/MS 法测定果蔬汁中 21 种农药残留[J]. *中国酿造*, 2020, 39(2): 200-205.  
DONG RG, ZHOU H, CHEN CH, *et al.* Determination of 21 pesticides residue in fruit and vegetable juices by QuEChERS coupled with GC-MS/MS [J]. *Chin Brew*, 2020, 39(2): 200-205.
- [25] 邓晶晶, 苟琰, 耿昭, 等. 气相色谱-串联质谱法检测四川产丹参中 70 种农药残留[J]. *农药学报*, 2020, 22(5): 847-856.  
DENG JJ, GOU Y, GENG Z, *et al.* Determination of 70 pesticide residues in *Salvia miltiorrhiza* from Sichuan by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2020, 22(5): 847-856.
- [26] 李安平, 贺军权, 杨平荣, 等. GC-MS/MS 法测定当归中禁用农药残留量[J]. *药物分析杂志*, 2019, 39(8): 1463-1482.  
LI ANP, HE JQ, YANG PR, *et al.* Determination of forbidden and restricted pesticides in Chinese angelica by GC-MS/MS [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2019, 39(8): 1463-1482.

(责任编辑: 张晓寒 郑丽)

## 作者简介



王炳钧, 硕士研究生, 主要研究方向为生物医学工程。

E-mail: 454484112@qq.com



罗云敬, 博士, 教授, 主要研究方向为分子毒理学与癌症防治。

E-mail: luoyj@bjut.edu.cn



钱承敬, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: qianchengjing@cofco.com