

液相色谱-串联质谱法同时测定蜂王浆中 15种高风险农药残留

黄华^{1*}, 郭浩炜¹, 王健¹, 段瑀¹, 毛小红²

(1. 衢州市食品药品检验研究院, 衢州 324000; 2. 浙江江山健康蜂业有限公司, 江山 324100)

摘要: **目的** 建立液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)测定蜂王浆中苯菌灵、乙基硫菌灵、多菌灵等15种高风险农药残留的检测方法。**方法** 样品经提取净化后,以0.1%甲酸水溶液与甲醇为流动相进行梯度洗脱,采用电喷雾离子源正离子方式扫描,在多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式下检测。**结果** 实验验证15种农药在一定的浓度范围内,具有良好的线性关系,相关系数为0.9915~0.9999,回收率范围为65.3%~113.5%,精密密度为0.56%~9.11%,检出限为0.01 mg/kg,定量限为0.10 mg/kg。**结论** 该方法操作简单、准确可靠、灵敏度高,可同时完成蜂王浆中15种农药残留的检测。

关键词: 液相色谱-串联质谱法; 蜂王浆; 农药残留; 高风险

Simultaneous determination of 15 kinds of high risk pesticide residues in royal jelly by liquid chromatography-tandem mass spectrometry

HUANG Hua^{1*}, GUO Hao-Wei¹, WANG Jian¹, DUAN Yu¹, MAO Xiao-Hong²

(1. Quzhou Institute for Food and Drug Control, Quzhou 324000, China;
2. Zhejiang Jiangshan Health Bee Industry Co., Ltd., Jiangshan 324100, China)

ABSTRACT: Objective To establish a liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) method for the determination of 15 kinds of high risk pesticide residues in royal jelly such as benomyl, thiophanate-ethyl and carbendazim, etc. **Methods** After extraction and purification, the samples were subjected to gradient elution with 0.1% formic acid aqueous solution and methanol as the mobile phase, and then scanned by using electrospray ion source positive ion method, and detected in multiple reaction monitoring (MRM) mode. **Results** The experiments verified that the 15 kinds of pesticides had good linear relationship within a certain concentration range, with the correlation coefficient of 0.9915–0.9999, recoveries range of 65.3%–113.5%, precision of 0.56%–9.11%, limit of detection was 0.01 mg/kg and limit of quantitation was 0.10 mg/kg. **Conclusion** This method is simple, accurate, reliable and sensitive, and can be used for the simultaneous detection of 15 kinds of pesticide residues in royal jelly.

KEY WORDS: liquid chromatography-tandem mass spectrometry; royal jelly; pesticide residue; high risk

基金项目: 衢州市科技计划项目(2019K40)、衢州市标准化试点项目(衢市监标准[2019]15号)

Fund: Supported by the Quzhou Science and Technology Plan Project (2019K40), and the Quzhou Standardization Pilot Project (Quzhou Market Test Standard [2019]15)

*通信作者: 黄华, 主任药师, 主要研究方向为食品药品安全检测。E-mail: hhqzsyjy123@163.com

*Corresponding author: HUANG Hua, Chief Pharmacist, Quzhou Institute for Food and Drug Control, No.339, Hesi Road, Kecheng District, Quzhou 324000, China. E-mail: hhqzsyjy123@163.com

0 引言

蜂王浆也叫蜂乳, 简称王浆, 是工蜂头部营养腺分泌的一种乳白色或淡黄色、略带甜味并附有酸涩味的浆液^[1], 具有抗衰老、抗菌、抗疲劳、抗炎、抗氧化、抗肿瘤、抗糖尿病和抗突变等多种生理功能^[2], 富含氨基酸、糖类、有机酸等多种活性成分^[3], 被誉为“生命青春之源”^[4]。中国是蜂王浆生产和出口第一大国, 世界上 90% 以上的蜂王浆产自中国^[5], 2019 年, 日本、欧盟对蜂王浆农药残留限量要求提高, 中国需要研究突破日本、欧盟技术壁垒的农药残留检测的法定标准, 从而解决农药残留问题^[6]。以日本为例, 进口蜂王浆需要检测苯菌灵等高风险农药残留^[7]。

目前农药残留的检测方法主要有气相色谱法^[8-13], 如 GB 23200.98—2016《蜂王浆中 11 种有机磷农药残留量的测定 气相色谱法》; 高效液相色谱法^[14-19]; 气相色谱-质谱法^[20-25], 如 GB 23200.101—2016《食品安全国家标准 蜂王浆中多种杀螨剂残留量的测定 气相色谱-质谱法》、GB 23200.103—2016《食品安全国家标准 蜂王浆中双甲脒及其代谢产物残留量的测定 气相色谱-质谱法》; 液相色谱-质谱法^[26-31], 如 GB 23200.99—2016《食品安全国家标准 蜂王浆中多种氨基甲酸酯类农药残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》。

上述检测方法在一定程度上增强了对蜂王浆中农药残留的质控力度, 但是方法涉及的农药残留品种偏少, 类别单一, 前处理过程和检测手段不同且烦琐, 大大增加了企业日常质量控制成本, 同时随着国际标准的提高, 现有的法定标准已达不到检测要求, 苯菌灵、乙基硫菌灵、多菌灵、三唑醇、氯苯胺灵、炔螨特、甲基硫菌灵、氟胺氰菊酯、吡氟氯禾灵、双甲脒、2,4-二甲基苯胺、N-(2,4-二甲苯基)甲酰胺、单甲脒、毒死蜱、蝇毒磷 15 种农药残留为蜂王浆出口必检项目, 国内尚无同时测定这 15 种农药残留的相关文献, 无法满足蜂王浆出口企业的实际需求。因此, 亟须从国际出发, 提升检测方法, 破解技术壁垒。本研究采用液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)建立同时检测 15 种农药残留的分析方法, 并将检测方法规范化, 应用于企业出口产品质量检测, 增强出口企业国际竞争力, 为国家检测标准的修订提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验材料为市售蜂王浆, 购于浙江江山健康蜂业有限公司。

甲醇、乙腈(色谱纯)、C₁₈、0.22 μm 有机滤膜(上海安谱实验科技股份有限公司); 氨水、无水 MgSO₄(分析

纯, 上海凌峰化学试剂有限公司); N-丙基乙二胺(N-propylenediamine, PSA)(美国 Agela Technologies 公司); 甲酸(色谱纯, 上海麦克林生化科技有限公司); F5 色谱柱(100 mm×3.0 mm, 2.6 μm)(飞诺美公司); 自制超纯水。

标准品: 苯菌灵(纯度 97.40%)、乙基硫菌灵(纯度 97.73%)、多菌灵(纯度 98.69%)、三唑醇(纯度 98.91%)、氯苯胺灵(纯度 99.5%)、炔螨特(纯度 99.55%)、甲基硫菌灵(纯度 98.92%)、氟胺氰菊酯(纯度 97.30%)、吡氟氯禾灵(纯度 99.65%)、双甲脒(纯度 99.38%)、2,4-二甲基苯胺(纯度 98.87%)、N-(2,4-二甲苯基)甲酰胺(纯度 99.89%)、单甲脒(纯度 98.28%)(德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); 毒死蜱、蝇毒磷(100 μg/mL, 农业部环境保护科研监测所)。

1.2 仪器与设备

QTRAP4500 液质联用仪(美国应用生物系统公司); XS-205 电子天平(精度 0.001 g, 瑞士梅特勒-托利多公司); Milli-Q 超纯水仪(美国密理博公司); X1R 冷冻离心机(美国赛默飞公司)。

1.3 方法

1.3.1 标准品溶液的制备

精密称取 13 种标准品各约 10 mg, 分别置于 10 mL 容量瓶中, 以甲醇为溶剂定容至刻度, 摇匀, 即得 1.0 mg/mL 标准品储备液; 准确吸取毒死蜱、蝇毒磷标准品 500 μL, 以甲醇为溶剂定容至 50 mL, 得 1.0 μg/mL 标准储备液。

精密吸取双甲脒、2,4-二甲基苯胺、N-(2,4-二甲苯基)甲酰胺、单甲脒标准品储备液适量混合, 使用空白基质提取液逐级稀释储备液, 配制成 0.01、0.02、0.05、0.10、0.50、1.00 μg/mL 的混合标准溶液。精密吸取苯菌灵、乙基硫菌灵、多菌灵、三唑醇、氯苯胺灵、炔螨特、甲基硫菌灵、氟胺氰菊酯、吡氟氯禾灵、毒死蜱、蝇毒磷标准品储备液适量混合, 使用空白基质提取液逐级稀释储备液, 配制成 0.001、0.002、0.005、0.010、0.050、0.100 μg/mL 的混合标准溶液。

1.3.2 供试品溶液的制备

取 1 g 样品于 50 mL 离心管中, 加入-20°C 冰 5% 氨水乙腈 5 mL, 涡旋混匀 1 min, 静置 5 min, 8500 r/min, 10°C 离心, 移取上层乙腈至 10 mL 容量瓶中, 样品中在加入-20°C 冰 5% 氨水乙腈 5 mL, 涡旋混匀 1 min, 静置 5 min, 8500 r/min, 10°C 离心, 合并乙腈提取液, 定容至 10 mL, 混匀待净化。将 5.0 mL 提取液转移至含有 125 mg PSA、50 mg C₁₈ 和 150 mg 无水 MgSO₄ 的 15 mL 具塞离心管中, 涡旋混匀 30 s, 过 0.22 μm 有机滤膜, 用于测定。

1.3.3 仪器色谱条件

色谱柱: F5 色谱柱(100 mm×3.0 mm, 2.6 μm); 流速: 0.3 mL/min; 进样量: 10 μL; 柱温: 30°C; 电离模式: 电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI); 扫描模式: 正

离子扫描; 检测方式: 多反应监测模式; 电喷雾电压: 5500 V; 雾化气压力: 55 psi; 辅助气压力: 60 psi; 气帘气压力: 35 psi; 离子源温度: 550°C; 流动相: B: 甲醇, A: 1%甲酸水, 梯度洗脱比例见表 1; 15 种农药其他质谱参数见表 2。

表 1 梯度洗脱条件
Table 1 Conditions of gradient elution

时间/min	0.01	1.00	11.00	12.00	15.00
流动相 A	90	10	10	90	90
流动相 B	10	90	90	10	10

表 2 15 种农药的质谱参数
Table 2 Mass spectrum parameters of 15 kinds of pesticides

化合物	定性离子对(m/z) (母离子/子离子)	定量离子对(m/z) (母离子/子离子)	去簇电压/V	入口电压/V	碰撞能量	碰撞池出口电压/V
苯菌灵	291.1/160.0	291.1/160.0	55	10	42	4
	291.1/192.1		57	10	19	4
乙基硫菌灵	371.1/151.1	371.1/151.1	90	10	22	7
	371.1/93.1		88	10	34	7
多菌灵	192.2/160.2	192.2/160.2	76	10	33	7
	192.2/132.1		76	10	27	7
三唑醇	296.1/70.1	296.1/70.1	56	10	25	10
	296.1/227.2		56	10	19	10
氯苯胺灵	214.0/172.1	214.0/172.1	36	10	13	6
	214.0/154.2		36	10	25	6
炔螨特	368.0/231.0	368.0/231.0	46	10	17	6
	368.0/175.0		46	10	21	6
甲基硫菌灵	343.0/151.0	343.0/151.0	78	10	29	6
	343.0/268.0		78	10	15	6
氟胺氰菊酯	503.0/208.1	503.0/208.1	92	10	17	6
	503.0/181.1		92	10	19	6
吡氟氯禾灵	362.2/316.1	362.2/316.1	73	10	25	6
	362.2/288.1		83	10	39	6
双甲脒	294.1/163.1	294.1/163.1	63	10	24	6
	294.1/122.0		66	10	40	6
2,4-二甲基苯胺	122.1/105.1	122.1/105.1	64	10	23	7
	122.1/103.1		70	10	24	7
N-(2,4-二甲苯基)甲酰胺	150.2/77.1	150.2/77.1	79	10	30	7
	150.2/107.1		78	10	51	7
单甲脒	163.2/122.2	163.2/122.2	75	10	19	7
	163.2/107.2		63	10	23	7
毒死蜱	350.0/197.9	350.0/197.9	82	10	15	10
	350.0/96.9		82	10	29	10
蝇毒磷	363.0/227.0	363.0/227.0	100	10	18	10
	363.0/307.0		100	10	36	10

1.4 数据处理

数据采集通过 AB SCIEX Analyst 1.7.1 软件完成, 检测结果的数据处理通过 AB SCIEX OS Version 1.4.0.18067 软件完成。

2 结果与分析

2.1 实验条件优化

2.1.1 仪器条件的摸索

在正离子模式下, 采用 only ms 模式对 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 待测化合物的单标准溶液进行母离子的全扫描, 确定分子离子峰, 再以分子离子为母离子, 对其子离子进行全扫描。按照欧盟 EC/657 指令, 串联质谱法定量确证须满足 4 个识别点的要求(母离子 1 点, 特征子离子 1.5 点/个), 本研究选择 2 个特征子离子进行测定, 其中以信噪比高、峰形好、干扰小的离子对作为定量离子对, 另一个离子对作为定性离子对。15 种农药的定量离子对、定性离子对见表 2。

2.1.2 提取剂的选择

对于蜂王浆样品基质, 考察了 -20°C 酸性、 -20°C 中性和 5%氨水乙腈作为提取试剂时对 15 种分析物响应的影响, 当 -20°C 酸性 1%甲酸/乙腈为提取剂时, 双甲脒发生了降解, 响应值很低, -20°C 中性乙腈为提取剂时, 苯菌灵发生了降解, 响应值很低。当用 -20°C 冰 5%氨水乙腈作为提取剂时, 15 种农药残留均具有较大的响应, 因此确定采用 -20°C 冰 5%氨水乙腈作为提取剂。

2.2 方法学考察

2.2.1 检出限和标准曲线

在 1.3 实验条件下, 以空白蜂王浆基质添加标准品进行测定, 仪器计算目标峰信噪比, 结果表明检出限和定量限分别为 0.01 和 0.10 mg/kg , 根据检测时的信噪比(S/N) >3 时分别计算 15 种农药残留的检出限, 能够很好满足定量分析要求, 15 种农药残留检出限的信噪比见表 3。

在 1.3 实验条件下, 15 种农药以甲醇配制的系列农药残留标准品质量浓度分别为 0.001、0.002、0.005、0.010、0.050、0.100 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液供液相色谱-串联质谱仪测定。以农药残留定量离子峰面积为纵坐标(Y)、农药残留标准品溶液质量浓度为横坐标(X , $\mu\text{g/mL}$), 绘制标准曲线, 结果表明苯菌灵、乙基硫菌灵、多菌灵、三唑醇、氯苯胺灵、炔螨特、甲基硫菌灵、氟胺氰菊酯、吡氟氯禾灵、双甲脒、2,4-二甲基苯胺、 N -(2,4-二甲苯基)甲酰胺、单甲脒、毒死蜱、蝇毒磷在 0.001~0.100 $\mu\text{g/mL}$ 范围内有良好的线性关系, 相关系数 r^2 为 0.9915~0.9999, 具体结果见表 3。

2.2.2 回收率和精密度

称取蜂王浆空白样品进行 15 种农药 0.01、0.02 和 0.10 mg/kg 3 个浓度水平添加回收率实验, 每个浓度水平平行进行 3 次实验, 在每个添加浓度水平选取其中 1 份重复测定 6 次进行精密度实验, 测定结果计算相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)。在 1.3.3 实验条件下, 15 种农药的回收率范围为 65.3%~113.5%, 精密度 RSDs 为 0.56%~9.11% ($n=6$), 符合 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范食品理化检测》附录 F 回收率、精密度的要求, 见表 4。

表 3 15 种农药残留检出限的信噪比、线性方程及相关系数

Table 3 Signal-to-noise ratios of limits, linear equations and correlation coefficients of detection of 15 kinds of pesticide residues

化合物名称	S/N	线性方程	相关系数(r^2)
苯菌灵	24	$Y=1545.1X+1772.8$	0.9915
乙基硫菌灵	1359	$Y=278471X+159133$	0.9916
多菌灵	1927	$Y=677693X+621756$	0.9964
三唑醇	480	$Y=58102.1X+1867.9$	0.9999
氯苯胺灵	404	$Y=93124X+6113.9$	0.9998
炔螨特	4027	$Y=487916X+216504$	0.9933
甲基硫菌灵	1708	$Y=213539X+1333861$	0.9925
氟胺氰菊酯	334	$Y=31839.3X+11232.4$	0.9986
吡氟氯禾灵	1325	$Y=121666X+12760.0$	0.9994
双甲脒	196	$Y=4098.3X+14790.3$	0.9995
2,4-二甲基苯胺	69	$Y=2873.7X+12298.2$	0.9981
N -(2,4-二甲苯基)甲酰胺双甲脒代谢物 DMF	101	$Y=28647.7X+79155.1$	0.9971
单甲脒	597	$Y=2267.2X+1778.9$	0.9992
毒死蜱	271	$Y=22309.2X+7003.5$	0.9973
蝇毒磷	571	$Y=52508.9X-353.1$	0.9994

表 4 15 种农药残留的回收率、精密度
Table 4 Recoveries and precision of 15 kinds of pesticide residues

名称	0.01 mg/kg		0.02 mg/kg		0.10 mg/kg	
	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
苯菌灵	67.0		98.0		99.2	
	68.2	3.54	102.0	2.33	96.0	3.70
	79.0		102.0		93.4	
乙基硫菌灵	76.0		104.5		105.9	
	75.0	2.85	105.5	0.77	103.0	0.76
	81.0		109.0		107.2	
多菌灵	68.0		104.5		106.0	
	65.3	1.80	107.0	1.95	101.4	0.89
	68.0		108.0		103.1	
三唑醇	95.0		98.5		103.8	
	94.0	3.58	97.5	2.85	101.2	1.08
	96.0		98.0		102.9	
氯苯胺灵	93.0		101.0		103.6	
	101.0	1.30	98.5	2.20	102.5	1.39
	95.0		94.5		105.6	
炔螨特	75.0		96.5		109.7	
	75.0	1.11	98.0	0.93	100.2	0.61
	80.0		98.0		106.6	
甲基硫菌灵	78.0		109.5		108.2	
	82.0	0.98	113.5	1.58	105.8	0.56
	80.0		113.0		108.4	
氟胺氰菊酯	82.0		98.5		99.0	
	91.0	3.22	102.5	4.50	102.1	2.38
	89.0		105.5		108.2	
吡氟氯禾灵	94.0		100.5		104.8	
	94.0	3.19	95.5	1.97	106.0	1.37
	96.0		101.5		106.7	
双甲脒	87.1		80.8		90.7	
	83.9	8.83	83.8	7.05	92.0	4.73
	80.3		82.1		90.0	
2,4-二甲基苯胺	82.8		93.1		102.7	
	84.1	3.92	97.0	4.80	104.6	1.08
	85.1		92.4		104.2	
N-(2,4-二甲苯基)甲酰胺	82.3		92.6		107.2	
	82.8	9.11	94.2	3.40	105.4	1.19
	87.2		96.5		106.4	
单甲脒	89.5		98.9		105.0	
	84.7	2.41	97.2	2.39	106.6	1.34
	88.1		99.6		105.7	
毒死蜱	81.0		102.5		106.6	
	83.0	5.27	97.5	3.05	109.3	1.64
	91.0		104.0		108.7	
蝇毒磷	103.0		100.0		105.5	
	106.0	3.67	100.0	3.19	105.5	1.42
	103.0		103.5		108.0	

2.2.3 样品检测

按照本研究建立的方法对市售 9 批次蜂王浆样品进行检测, 检测结果均为未检出, 并进行自加标阳性样品测定, 阳性样品检出并与其加标情况一致。

该方法的建立, 不仅能帮助蜂产品出口企业加强源头管理, 把蜂产品质量隐患杜绝在萌芽中, 同时也能指导蜂农合理科学用药, 便于更好地从源头解决蜂产品农药残留超标问题, 减少蜂产品出口企业损失。

3 结 论

本研究建立了一种 LC-MS/MS 同时检测蜂王浆中 15 种农药残留的分析方法。该方法操作简便快捷、灵敏度高、准确度及精密性好, 可为相关检测机构、蜂王浆生产企业及出口企业提供方法参考。

参 考 文 献

- [1] 雷明霞. 蜂王浆中有效成分对人体的保健功效[J]. 甘肃畜牧兽医, 2017, 47(7): 112-113.
LEI MX. Health care effect of active ingredients in royal jelly on human body [J]. Gansu Anim Husb Vet, 2017, 47(7): 112-113.
- [2] 陈繁, 刘翠玲, 陈兰珍, 等. 不同储存条件下的蜂王浆中红外光谱判别方法[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(15): 251-255.
CHEN F, LIU CL, CHEN LZ, *et al.* Identifying royal jelly under different storage conditions based on mid-infrared spectroscopy [J]. Food Ferment Ind, 2019, 45(15): 251-255.
- [3] WU LM, ZHOU JH, XUE XF, *et al.* Fast determination of 26 amino acids and their content changes in royal jelly during storage using ultra-performance liquid chromatography [J]. J Food Compos Anal, 2009, 22: 242-249.
- [4] 刘喜生, 李春雁, 靳黎. 蜂王浆的药理和生理作用[J]. 中国蜂业, 2015, 66(5): 48-49.
LIU XS, LI CY, JIN L. Pharmacological and physiological effects of royal jelly [J]. Apicul China, 2015, 66(5): 48-49.
- [5] 邵琪琳, 林焱, 张以宏, 等. 蜂王浆中活性成分的药理作用研究进展[J]. 食品工业, 2018, 39(4): 276-279.
SHAO QQ, LIN Y, ZHANG YH, *et al.* The research progress on pharmacological effects of active components in royal jelly [J]. Food Ind, 2018, 39(4): 276-279.
- [6] 方建军, 张旭, 黄华, 等. 蜂王浆中农药残留检测技术的研究进展[J]. 食品工业, 2020, 41(12): 258-261.
FANG JJ, ZHANG X, HUANG H, *et al.* Research progress of pesticide residue detection technology in royal jelly [J]. Food Ind, 2020, 41(12): 258-261.
- [7] 李凌璞, 张建莹, 林珊, 等. QuEChERS/气相色谱-质谱/质谱法测定蔬菜中 58 种高风险农药残留量[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2019, 31(3): 40-48.
LI LP, ZHANG JY, LIN S, *et al.* Determination of 58 high risk pesticide residues in vegetables by QuEChERS method and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Changzhou Univ (Nat Sci Ed), 2019, 31(3): 40-48.
- [8] GIROUD B, BRUCKNER S, STRAUB L, *et al.* Trace-level determination of two neonicotinoid insecticide residues in honey bee royal jelly using ultra-sound assisted salting-out liquid liquid extraction followed by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Microchem J, 2019, 151: 104249.
- [9] 林国斌, 倪蕾, 林升清. 气相色谱法测定蜂蜜中 10 种拟除虫菊酯类农药残留[J]. 中国食品卫生杂志, 2012, 24(2): 116-119.
LIN GB, NI L, LIN SQ. Determination of parathyroid pesticide residues in honey by gas chromatography [J]. Chin J Food Hyg, 2012, 24(2): 116-119.
- [10] 谭韩英, 仇厚援, 张志恒, 等. 气相色谱法测定蜂王浆中氟胺氰菊酯的残留[J]. 农药, 2012, 51(11): 815-821.
TAN HY, QIU HY, ZHANG ZH, *et al.* Determination of fluvalinate residues in royal jelly by gas chromatography [J]. Agrochemicals, 2012, 51(11): 815-821.
- [11] 李欢欢, 李雨濛, 戴巧格, 等. 气相色谱法同时测定蜂蜜中 8 种有机氯农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(17): 5842-5847.
LI HH, LI YM, DAI YG, *et al.* Simultaneous determination of 8 kinds of organochlorine pesticides in honey by gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(17): 5842-5847.
- [12] 熊俊杰, 刘超, 尹海飞, 等. 硫酸铜处理-气相色谱法测定洋葱中 12 种有机磷农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(6): 2246-2251.
XIONG JJ, LIU C, YIN HF, *et al.* Determination of 12 kinds of organophosphorus pesticide residues in onion by copper sulfate treatment-gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(6): 2246-2251.
- [13] 常波, 王艳萍, 杨帆, 等. 气相色谱法同时测定果蔬中常见有机磷农药残留量[J]. 化学研究与应用, 2021, 33(8): 1026-1632.
CHANG B, WANG YP, YANG F, *et al.* Simultaneous determination of organophosphorus pesticide residues in vegetables and fruits by gas chromatography [J]. Chem Res Appl, 2021, 33(8): 1026-1632.
- [14] MARTINEZ-DOMINGUEZ G, ROMERO-GONZALEZ R, FRENICH AG. Multi-class methodology to determine pesticides and mycotoxins in green tea and royal jelly supplements by liquid chromatography coupled to Orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. Food Chem, 2016, 197: 907-915.
- [15] 董盛月. 蜂王浆中氟胺氰菊酯与氟氯苯氧菊酯残留的提取净化及超高效液相色谱测定方法研究[J]. 食品科学, 2009, 30(8): 272-274.
DONG SY. Study on extraction, clean-up and ultra-performance liquid chromatographic analysis of fluvalinate and flumethrin residues in royal jelly [J]. Food Sci, 2009, 30(8): 272-274.
- [16] 吴虹. 蜂蜜中氟氯苯氧菊酯药物残留检测技术的研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2013.
WU H. The study on the detection technology of flumethrin residue in honey [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2013.
- [17] 李丽. 蜂蜜和蜂王浆中唑啉酯残留检测方法研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2014.
LI L. The determination methods of fenpyrpximate residues in honey and royal jelly [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2014.
- [18] 连翠飞, 田景升, 郭孝辉, 等. QuEChERS-高效液相色谱法测定食品中 4 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 中国酿造, 2020, 39(8): 206-209.
LIAN CF, TIAN JS, GUO XH, *et al.* Determination of four kinds of carbamate pesticide residues in food by QuEChERS-HPLC [J]. China Brew, 2020, 39(8): 206-209.

- [19] 徐尉力, 付壮, 王旭, 等. 沉积固化离子液体均相液液微萃取-高效液相色谱法测定蔬菜中的苯脲类农药残留[J]. 食品科学, 2020, 41(4): 248–255.
XU WL, FU Z, WANG X, *et al.* Homogeneous liquid-liquid microextraction based on the solidification of sedimentary ionic liquid coupled with high performance liquid chromatography for the determination of phenylurea residues in vegetables samples [J]. Food Sci, 2020, 41(4): 248–255.
- [20] 王延华, 周霞, 石磊, 等. GC/MS 对菠菜粉中 6 种农药残留的检测[J]. 食品工业, 2019, 40(6): 273–275.
WANG YH, ZHOU X, SHI L, *et al.* Detection of six kinds of pesticide residue in spinach powder by GC-MS [J]. Food Ind, 2019, 40(6): 273–275.
- [21] 苏建峰, 陈晶, 陈竞秀, 等. 混合食品中 19 种菊酯类农药残留的极性区间排列净化-气相色谱-质谱法测定[J]. 分析测试学报, 2010, 7(7): 686–690.
SU JF, CHEN J, CHEN JX, *et al.* Determination of 19 phrethroid pesticides residues in mixed foods by GC-MS with polar-interval-arrangement purification [J]. J Instrum Anal, 2010, 7(7): 686–690.
- [22] 吴静娜, 杨秀娟, 李乾坤, 等. 多壁碳纳米管磁性固相萃取气相色谱质谱法测定茶叶中的 8 种农药残留[J]. 食品科技, 2021, 46(3): 318–324.
WU JN, YANG XI, LI QK, *et al.* Determination of 8 pesticide residues in tea by gas chromatography mass spectrometry with magnetic multi-walled carbon nanotubes solid phase extraction [J]. Food Sci Technol, 2021, 46(3): 318–324.
- [23] 单美娜, 蒲云霞, 陈志民, 等. QuEChERS 气相色谱质谱法测定蔬菜中 22 种农药残留[J]. 公共卫生与预防医学, 2020, 31(5): 139–142.
SHAN MN, PU YX, CHEN ZM, *et al.* Determination of 22 pesticide residues in vegetables by QuEChERS-gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Public Health Prev Med, 2020, 31(5): 139–142.
- [24] 安静. 全自动固相萃取-气相色谱质谱法监测地表水中的 5 种有机磷类农药残留量[J]. 中国测试, 2019, 45(11): 61–65.
AN J. Automatic SPE-GC/MS method for determination of 5 organophosphorus pesticides residues in surface water [J]. China Meas Test, 2019, 45(11): 61–65.
- [25] 胡雪郢, 桂勇, 薛丰. QuEChERS-在线凝胶渗透色谱-气相色谱/质谱法同时测定蔬菜中 49 种常见农药残留[J]. 现代预防医学, 2016, 43(2): 327–332.
HU XY, GUI Y, XUE F. Simultaneous determination of 49 common pesticide residues in vegetables by QuEChERS-online gel permeation chromatography-GC/MS [J]. Mod Prev Med, 2016, 43(2): 327–332.
- [26] 宋梓豪. 蜂蜜和蜂花粉中 53 种农药及 5 种代谢物残留检测研究及风险评估[D]. 北京: 中国农业科学院, 2021.
SONG ZH. Determination and risk assessment of 53 pesticides and 5 metabolites in honey and bee pollen [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2021.
- [27] 王浩, 刘艳琴, 杨红梅, 等. 液相色谱-串联三重四极杆质谱测定蜂王浆及冻干粉中的氯霉素残留量[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(12): 2827–2828.
WANG H, LIU YQ, YANG HM, *et al.* Determination of chloram phenicol residues in royal jelly and royal jelly powder by LC-MS-MS [J]. Chin J Health Lab Technol, 2009, 19(12): 2827–2828.
- [28] 侯建波. 分散固相萃取净化/液相色谱-串联质谱法同时测定蜂王浆中双甲脒、单甲脒及其代谢物[J]. 分析测试学报, 2019, 38(4): 455–460.
HOU JB. Simultaneous determination of amitraz, semiamitraz and their metabolites in royal jelly by dispersive solid-phase extraction/liquid [J]. J Instrum Anal, 2019, 38(4): 455–460.
- [29] 李燕妹. QuEChERS-气相色谱-三重四极杆质谱法测定蜂蜜中 15 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(20): 7466–7471.
LI YM. Determination of 15 pesticides residue in honey by QuEChERS-gas chromatogram [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(20): 7466–7471.
- [30] 王孝钢, 范津琿, 江志训, 等. 液相色谱-串联质谱法测定洋葱、葱、姜及韭菜中 28 种有机磷农药残留量[J]. 天津农业科学, 2021, 27(12): 63–73.
WANG XG, FAN JH, JIANG ZX, *et al.* Determination of 28 organophosphorus pesticide residues in onion, scallion, ginger, garlic and leek by LC/MS/MS [J]. Tianjin Agric Sci, 2021, 27(12): 63–73.
- [31] 邵丽, 王晓, 徐淑飞, 等. QuEChERS-三重四极杆液相色谱质谱联用法快速筛查花生中 52 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(15): 6077–6083.
SHAO L, WANG X, XU SF, *et al.* Rapid screening 52 kinds of pesticide residues in peanuts by QuEChERS triple-quadrupole liquid chromatography-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(15): 6077–6083.

(责任编辑: 张晓寒 韩晓红)

作者简介



黄 华, 主任药师, 主要研究方向为
食品药品安全检测。

E-mail: hhqzsyjy123@163.com