

QuEChERS-气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定 动物源食品中苯菌酮残留

黎天勇, 李 菊, 陈姿竹, 陈 捷, 吴舒悦, 王 岚*

(广州海关技术中心, 广州 510623)

摘要: **目的** 建立 QuEChERS 前处理结合气相色谱-三重四极杆串联质谱法(gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)测定 3 种动物源食品(鱼肉、鸡肉和猪肉)中苯菌酮残留量的分析方法。**方法** 动物源性试样用 1%甲酸乙腈振荡提取, 提取液经 QuEChERS 提取盐包提取及石墨化碳黑/乙二胺基-N-丙基柱(graphitized carbon black/primary secondary amine, GBC/PSA)净化, 滤液氮吹至近干, 乙酸乙酯定容, 在电子轰击离子源(electron impact source, EI)和定时选择反应检测(timed selective reaction monitoring, Timed-SRM)模式下分析, 基质匹配曲线, 外标法定量。**结果** 苯菌酮在 0.005~0.100 $\mu\text{g/mL}$ 的不同基质质量浓度范围内都呈线性关系, 相关系数为 0.9999、0.9994 和 0.9997。在 0.01、0.02、0.05 mg/kg 3 个添加水平下, 苯菌酮在鱼肉、鸡肉和猪肉中的平均回收率范围均处于 91%~105%之间, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)小于等于 11.2%, 苯菌酮在 3 种基质中的定量限均为 0.01 mg/kg。**结论** 本方法具有快速、简便、灵敏等特点, 能满足动物源食品中苯菌酮的检测。

关键词: QuEChERS; 气相色谱-三重四极杆串联质谱法; 动物源食品; 苯菌酮; 残留

Determination of metrafenone residue in animal-derived foods by QuEChERS combined with gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry

LI Tian-Yong, LI Ju, CHEN Zi-Zhu, CHEN Jie, WU Shu-Yue, WANG Lan*

(Technology Center of Guangzhou Customs, Guangzhou 510623, China)

ABSTRACT: Objective To establish an analytical method for determination of metrafenone residues in 3 kinds of animal-derived foods (fish, chicken and pork) by QuEChERS pretreatment combined with gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** The samples of animal-derived foods were extracted with 1% formic acid acetonitrile under shaking condition, and the extractive solutions were subjected to salt package extraction by QuEChERS extraction and purification by graphitized carbon black/primary secondary amine (GBC/PSA) column, the nitrogen in the filtrate was blown to near dryness, and the volume of ethyl acetate was fixed, the analytes were analyzed in electron impact source (EI) and timed selective reaction monitoring (Timed-SRM) modes, with matrix matching curve and external standard method for quantification. **Results** A linear relationship

基金项目: 海关总署技术规范研制项目(2021B191)

Fund: Supported by the Standard Setting Program of the General Administration of Customs (2021B191)

*通信作者: 王岚, 高级工程师, 主要研究方向为食品中农残和非法添加物检测。E-mail: WL0989@163.com

*Corresponding author: WANG Lan, Senior Engineer, Technology Center of Guangzhou Customs, No.66, Huacheng Road, Tianhe District, Guangzhou 510623, China. E-mail: WL0989@163.com

was established across the mass concentration ranges of 0.005–0.100 $\mu\text{g/mL}$ metrafenone, with correlation coefficients of 0.9999, 0.9994 and 0.9997. Under the 3 addition levels of 0.01, 0.02 and 0.05 mg/kg, the average recovery rates of metrafenone in fish, chicken and pork were within the range of 91%–105%, the relative standard deviations (RSDs) were less than or equal to 11.2%, and the limits of quantitation of metrafenone in the three matrices were 0.01 mg/kg. **Conclusion** This method is rapid, simple and sensitive, and can meet the requirements of detection of metrafenone in food of animal-derived foods.

KEY WORDS: QuEChERS; gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry; animal-derived foods; metrafenone; residues

0 引言

苯菌酮(metrafenone)是德国巴斯夫公司开发的一种二苯酮类杀菌剂,最早由美国氰胺公司在1998年创制^[1],分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{BrO}_5$,化学结构式见图1。

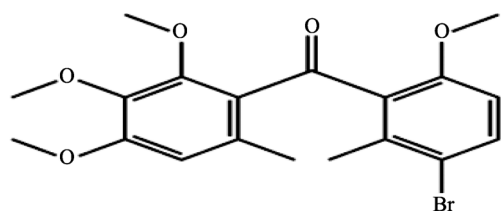


图1 苯菌酮化学结构式

Fig.1 Structure formula of metrafenone

苯菌酮主要用于防治谷类、黄瓜和葡萄等作物的白粉病和眼点病等病害^[2-6],2004年在欧洲国家开始登记,2015年底在我国取得苯菌酮原药及制剂产品的登记^[7]。我国每年的动物源食品消耗量巨大,国内每年需使用大量大豆等饲料原材料,加工成动物饲料喂饲动物。残留在饲料产品中的农药被动物食用后,可随着饲料的消耗转移至动物组织中^[8-10],最终可通过食物链对人类健康产生危害。随着苯菌酮的推广使用,我国和主要进出口贸易国都对动物源性食品中的苯菌酮残留限量做了严格规定,经查,我国主要贸易国美国、欧盟、日本等国对动物源性食品中苯菌酮最低限量为0.01 mg/kg^[11-14],我国GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药残留最大限量》对动物源性食品中苯菌酮限量也是0.01 mg/kg,但无指定检测方法。搜索文献,目前国内外对苯菌酮结构和作用机制方面研究比较多^[15-19],植物源食品中苯菌酮的检测也有一些相关研究^[20-23],动物源食品苯菌酮测定方面,郭庆龙等^[11]发明的专利介绍了一种采用单极气相色谱质谱联用测定粮谷、动物源性食品中苯菌酮含量的方法。本研究采用的QuEChERS-气相色谱-三重四极杆串联质谱法(gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)测定动物源食品中苯菌酮残留方法未发现相类似的研究,QuEChERS前处理方法具有快速、简单、廉价、有效、可靠、安全的特点,已在食品

领域和环境^[27-29]中农药残留检测中广泛应用。本研究拟采用气相色谱-三重四极杆串联质谱法,结合QuEChERS前处理技术对3种动物源食品(鱼肉、鸡肉、猪肉)中苯菌酮残留的检测作一定研究,为动物源食品中苯菌酮残留量的检测提供方法参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

TSQ8000EVO 气相色谱-三重四极杆串联质谱仪、TR-PESTICIDE 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm)(美国赛默飞世尔科技公司);700E 均质器(美国 Tomtec 公司);BT223S 分析天平(精度为 0.01 g,北京 Sartorius 公司);3-16P 高速离心机(德国 Sigma 公司);A11 肉类组织粉碎机(广州市化兴科学仪器有限公司);ET3301 全自动氮吹浓缩仪(上海欧陆公司);Promax2020 水平往复振荡器、Multi reax 涡旋振荡器(德国 Heidolph 公司)。

苯菌酮标准品(质量浓度 1000.2 $\mu\text{g/mL}$,曼哈格检测技术股份有限公司);乙酸乙酯、乙腈、正己烷、丙酮(色谱纯,美国赛默飞世尔科技有限公司);甲酸(优级纯,德国默克公司);QuEChERS 提取粉包(广州凯恩化工科技有限公司);石墨化碳黑/乙二胺基-N-丙基柱(graphitized carbon black/primary secondary amine, GCB/PSA)净化柱(200 mg/3 mL,上海安谱实验科技股份有限公司);0.22 μm 尼龙滤膜(天津市津腾实验设备有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 提取

称取 5 g 试样(精确到 0.01 g)于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 1%甲酸乙腈,均质成浆,再用 10 mL 1%甲酸乙腈清洗均质机的刀头,合并清洗后的提取液于离心管中,加入 QuEChERS 提取粉包(4 g MgSO_4 、1 g NaCl 、0.5 g 柠檬酸氢二钠、1 g 柠檬酸钠)一份,振摇 10 min 后,放入高速离心机中以 4000 r/min 转速离心 5 min,取上清提取液。提取液冷冻 4 h,再取 4 mL 上清液于 15 mL 玻璃管中,用氮气吹至 1 mL 以下,待用。

1.2.2 净化

将待用浓缩液经 GCB/PSA 小柱净化(GCB/PSA 柱使

用前先用 4 mL 乙腈活化), 收集滤液, 玻璃管中加入正己烷:丙酮(1:2, *V:V*)溶液 1 mL, 充分涡旋后转入净化柱, 如此重复 4 次, 合并滤液, 用氮气吹至 1 mL 以下, 以乙酸乙酯定容至 1 mL, 过 0.22 μm 尼龙滤膜于进样瓶中, 注入气相色谱-三重四极杆质谱进行分析。

1.2.3 气相色谱条件

毛细管柱: 赛默飞 TR-PESTICIDE 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm); 载气: 以高纯氮气为载气(99.999%以上), 流速 1.0 mL/min; 进样模式: 无分流进样; 进样量: 1 μL ; 进

样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; 升温程序: 40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 180 $^{\circ}\text{C}$, 再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 280 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 300 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min。

1.2.4 质谱条件

离子源: 电子轰击源(electron impact ion source, EI); 电离能量: 70 eV; 离子源温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; 传输线温度: 280 $^{\circ}\text{C}$; 溶剂延迟: 7 min; 发射电流: 100 μA ; MS 电离方式: EI; 碰撞气压力: 1.2 mTorr (Ar); 定时选择反应检测(timed selective reaction monitoring, Timed-SRM)模式, 监测条件见表 1。

表 1 苯菌酮 Timed-SRM 监测条件
Table 1 Monitoring conditions of benzophenone Timed-SRM

被测物	保留时间/min	监测离子对(<i>m/z</i>)	定量离子对(<i>m/z</i>)	碰撞能量/eV
苯菌酮	25.43	393.060->363.050	393.060->363.050	20
		393.060->335.050		

1.2.5 数据处理

本研究采用 Excel 2013 进行线性回归、相对标准偏差及相关性分析。

2 结果与分析

2.1 前处理条件的优化

2.1.1 提取剂及冷冻时间的优化

经查询, 苯菌酮在水中的溶解度很低(20 $^{\circ}\text{C}$, pH=5 时, 溶解度为 0.552 mg/L, 与常用的有机溶剂溶解度相比, 20 $^{\circ}\text{C}$, 苯菌酮在丙酮中溶解度为 403 g/L, 乙酸乙酯中溶解度为 261 g/L, 乙腈中溶解度为 165 g/L, 正己烷中溶解度为 4.8 g/L), 考虑到与乙腈相比, 非极性更强的丙酮和乙酸乙酯会提取出更多的油脂, 增加了杂质, 后面净化过柱会增加提取难度, 因此用乙腈为提取液, 本研究比较了乙腈、1%甲酸乙腈作为提取剂的提取效果。另外实验样品均为肉类基质, 含有大量的油脂, 虽然大部分油脂经过处理可以去除, 但会有部分进入提取液, 给后面分析带来干扰, 为提高净化效果, 将不同提取剂提取得到的提取液同时放入-18 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内冷冻, 间隔一段时间取出 8 mL 提取液, 吹干称重, 利用差减法绘制冷冻效果曲线, 见图 2。从图 2 中看出, 随着冷冻时间的延长, 去除油脂量明显提升, 当冷冻 4 h 后趋于平稳。因此提取溶剂选择酸化乙腈、冷冻 4 h 较合适。

2.1.2 净化条件的优化

本研究主要对比了 GCB 柱(250 mg/3 mL)、GBC/PSA 柱(200 mg/3 mL)、MPFC-QuEChERS 超滤净化柱(高脂类)、MPFC-QuEChERS 超滤净化柱(复杂基质类)4 种柱的净化效果, 见图 3。按柱使用条件说明, GCB、GCB/PSA 柱先分别用 4 mL 乙腈活化, 分别加入 100 μL 1.00 mg/L 的苯菌酮标准溶液, 待充分吸收, 分别用 1、2、3、4、5、6 mL 的

正己烷:丙酮(1:2, *V:V*)溶液洗脱, 收集洗脱液, 氮吹至近干, 用乙酸乙酯定容至 1 mL, 过 0.22 μm 尼龙滤膜, 上机分析。MPFC-QuEChERS 超滤净化柱(高脂类)、MPFC-QuEChERS 超滤净化柱(复杂基质类)不需要活化, 直接加入 1 mL 0.1 mg/L 的苯菌酮标准溶液, 缓慢推杆(1 滴/s 流速), 收集洗脱液, 氮吹至近干, 用乙酸乙酯定容至 1 mL, 过 0.22 μm 尼龙滤膜, 上机分析。MPFC-QuEChERS 超滤净化柱(复杂基质类)主要成分是石墨化碳和无水硫酸镁, 无水硫酸镁能去除提取液中残留的水分; MPFC-QuEChERS 超滤净化柱(高脂类)则在复杂基质类的基层上添加了 C₁₈粉末, 增强了油脂的去除能力, 但从实验结果来看, 这两种柱子的回收率都偏高, 判断是因为这两种柱子手动推杆, 把一部分杂质带入滤液, 影响过滤效果, 基质效应增强导致回收率偏高。GCB 柱使用平面结构的石墨化碳作为填料, 利于去除样品的色素成分等杂质, GCB/PSA 柱把石墨化碳和 PSA 两种填料串联在一起, PSA 是在高纯硅胶基质上键合 N-丙基乙二胺, 能去除极性杂质, 从实验数据来看, 使用 GCB/PSA 柱, 在洗脱体积为 4 mL 时, 能得到较好的回收率。因此本研究选用 GCB/PSA 柱进行净化。

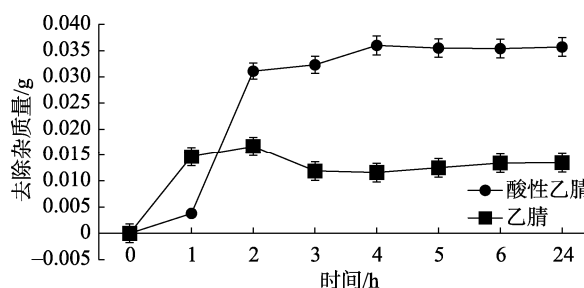


图 2 提取剂及冷冻时间的优化($n=3$)

Fig.2 Optimization of extractant and frozetime ($n=3$)

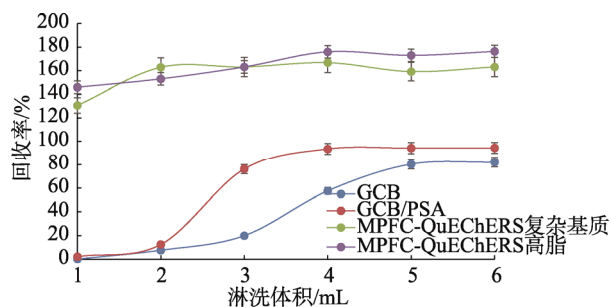


图 3 4 种净化柱回收率比较(n=3)

Fig.3 Comparison of recovery rates of 4 kinds of purification columns (n=3)

2.2 质谱条件的优化

本研究使用电子轰击源, 将 1.0 mg/L 苯菌酮标准溶液进样, 通过全扫描对应谱库信息确定苯菌酮的出峰时间及碎片离子质量和相对强度, 选取丰度强的合适离子对, 并对碰撞能量、碰撞电压等进行逐个优化, 优化后选取丰度较大并且响应稳定的来作定量离子。本研究选取 393.060->363.050 作为定量离子, 见表 1。

2.3 基质效应和线性关系

基质效应(matrix effect, ME)指基质对分析物的分析过程有显著的干扰, 基质效应的存在会使目标物的响应出现增强或者抑制, 影响分析结果的准确性。为评估样品中分析物以外的组分对分析的影响情况, 本研究采用相对响应值法($ME=B/A$, A : 在纯溶剂中分析物的响应值, B : 样品基质中添加相同含量分析物的响应值)进行了基质效应的实验研究。当 ME 小于 1 时, 表现为基质抑制效应, ME 大于 1 时, 表现为基质增强效应。在空白溶剂和 3 种基质空白中, 分别添加 0.01 $\mu\text{g/mL}$ 的苯菌酮标准溶液, 检测响应值, 计算 ME, 结果见表 2。研究结果表明, 苯菌酮在 3 种基质中都表现为基质增强效应。因此实验中, 分别采用鱼肉、猪肉、鸡肉空白基质匹配标准曲线, 实验结果表明在 0.005~0.100 $\mu\text{g/mL}$ 线性范围内, 苯菌酮在鱼肉、鸡肉和猪肉中色谱峰面积与相应质量浓度成良好的线性关系, 相关系数均大于 0.99, 见表 2。

表 2 苯菌酮在鱼肉、鸡肉和猪肉中的回归方程、相关系数及基质效应

Table 2 Regressions, correlation coefficients and MEs of metrafenone in fish, chicken and pork

基质	回归方程	相关系数(r)	基质效应
鱼肉	$Y=1.544e^4X-7.289e^3$	0.9999	8
鸡肉	$Y=2.64e^4X+3.384e^4$	0.9994	12
猪肉	$Y=2.739e^4X+1.495e^4$	0.9997	10

2.4 添加回收、检出限与精密度分析

本研究分别取鱼肉、鸡肉、猪肉空白样本, 分别添加 0.01、0.02、0.05 mg/kg 3 个浓度水平的苯菌酮标准溶液, 按本实验方法进行提取和净化, 每个添加水平重复测定 6 次, 测定结果见表 3。定量限(limit of quantification, LOQ)以最小添加浓度来确定, 在 0.01、0.02、0.05 mg/kg 3 个添加水平下, 苯菌酮在鱼肉、鸡肉和猪中的回收率分别为 91%~105%、91%~99%、92%~96%。相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)分别为 1.7%~10.6%、2.2%~7.9%、4.3%~11.2%, 符合 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》要求。苯菌酮典型提取离子色谱图见图 4。

表 3 回收率及相对标准偏差(n=6)

Table 3 Recoveries and relative standard deviations (n=6)

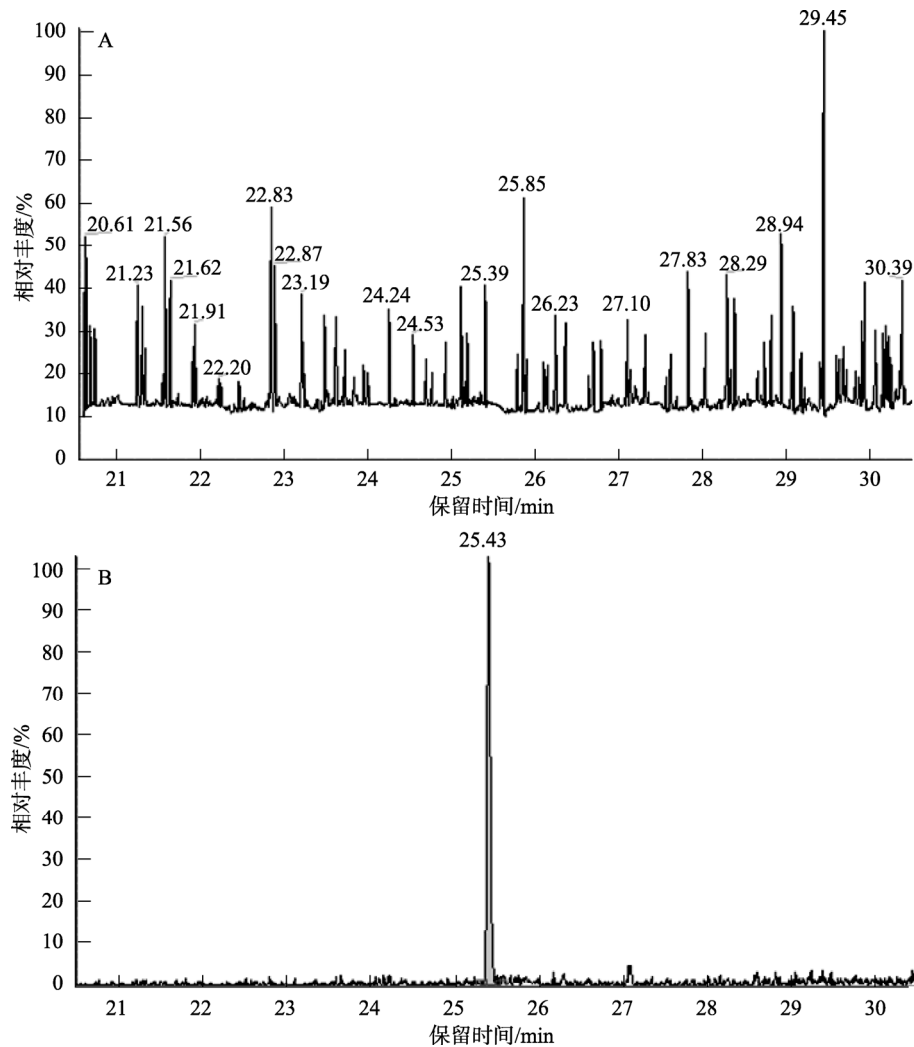
基质	添加浓度/(mg/kg)	平均回收率/%	RSDs/%
鱼肉	0.01	105	10.6
	0.02	101	1.7
	0.05	91	2.5
鸡肉	0.01	93	3.6
	0.02	91	2.2
	0.05	99	7.9
猪肉	0.01	93	11.2
	0.02	92	8.2
	0.05	96	4.3

2.5 实际样品检测

采用本实验方法随机抽取了市售鱼肉、鸡肉、猪肉各 6 份进行定量检测, 分别采用空白样品加标 0.01 mg/kg 进行回收观察, 采用基质配制曲线, 实验结果显示, 所抽取样品中, 均未检出苯菌酮残留, 空白样品回收率均达到 90%以上, 线性回归相关系数均大于 0.99。

3 结论与讨论

现有苯菌酮的检测方法研究普遍为植物源性食品方面, 多采用液相色谱-串联质谱法, 其具有快速、灵敏度高等特点, 但设备成本高, 一定程度上制约了其应用; 本研究采用三重四极杆质谱, 相比单四极杆质谱, 它具有更高的灵敏度及抗干扰能力, 同时结合 QuEChERS 前处理技术, 通过对样品前处理条件、气相色谱-三重四极杆串联质谱仪器条件的优化, 建立了 3 种动物源食品中苯菌酮残留量检测的 QuEChERS-气相色谱-三重四极杆质谱方法, 该方法操作简便、灵敏度较高、检测结果准确, 苯菌酮定量限可达到 0.01 mg/kg, 能满足 GB 2763—2021 中对相关动物源食品中苯菌酮残留检测的要求。



注: A. 鸡肉空白; B. 鸡肉添加样品。

图4 苯菌酮典型提取离子色谱图(0.01 mg/kg)

Fig.4 Typical extraction ion chromatograms of metrafenone (0.01 mg/kg)

参考文献

- [1] 苏丹, 张均, 李悦, 等. 苯菌酮的谱学分析与结构特征[J]. 现代农药, 2021, 20(2): 27-30.
SU D, ZHANG J, LI Y, *et al.* Spectroscopic properties and structural characterization of metrafenone [J]. Mod Agrochem, 2021, 20(2): 27-30.
- [2] 杨国璋. 二苯酮类杀菌剂-苯菌酮[J]. 世界农药, 2013, 35(3): 62-63.
YANG GZ. Diphenylketone fungicides-metrafenone [J]. World Pestic, 2013, 35(3): 62-63.
- [3] 刘亚强, 张仙, 马强, 等. 一种含苯菌酮和丙硫菌唑的杀菌组合物: 中国, CN105145589A [P]. 2015-10-27.
LIU YQ, ZHANG X, MA Q, *et al.* Bactericidal composition containing metrafenone and prothioconazole: China, CN105145589A [P]. 2015-10-27.
- [4] 芦昕婷. 苯菌酮: 一种新型谷类白粉病杀菌剂的作用机制研究[J]. 世界农药, 2010, 32(6): 21-26.
LU XT. Metrafenone: Study on the action mechanism of a new type of cereal powdery mildew fungicide [J]. World Pestic, 2010, 32(6): 21-26.
- [5] 芦昕婷, 沈娟, 付群梅, 等. 苯菌酮对黄瓜白粉病的室内生物活性[J]. 农药, 2011, 50(9): 688-689.
LU XT, SHEN J, FU QM, *et al.* Indoor biological activity of metrafenone on *Erysiphe cichoracearum* [J]. Agrochemicals, 2011, 50(9): 688-689.
- [6] NOELIA BC, MARÍA FG, RAQUEL RO, *et al.* Effect of two anti-fungal treatments (metrafenone and boscalid plus kresoxim-methyl) applied to vines on the color and phenol profile of different red wines [J]. Molecules, 2014, 19(6): 8093-8111.
- [7] 秦恩昊. 苯菌酮市场调研初步分析报告[J]. 农化市场十日讯, 2018, 22: 50-55.
QIN ENH. Preliminary analysis report of the metrafenone market research [J]. J Agric Mark, 2018, 22: 50-55.
- [8] 宋合兴, 赵春娟, 高文惠. 饲料中11种拟除虫菊酯农药残留的检测方法[J]. 中国食品学报, 2015, 15(10): 185-190.
SONG HX, ZHAO CJ, GAO WH. Detection method of 11 pyrethroid pesticide residues in feed [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2015, 15(10): 185-190.
- [9] 王娇, 谷旭, 李军国, 等. 反刍动物饲料中农药残留研究进展[J]. 食品

- 安全质量检测学报, 2019, 10(11): 3225-3230.
- WANG J, GU X, LI JG, *et al.* Research progress of pesticide residues in ruminant animal feed [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(11): 3225-3230.
- [10] 吴雨珊, 孙丹丹, 李军国, 等. 奶牛饲料中多种农药残留调查分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(11): 3273-3279.
- WU YS, SUN DD, LI JG, *et al.* Survey on multiple pesticides residues in cow feed [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(11): 3273-3279.
- [11] 郭庆龙, 顾建革. 一种苯菌酮残留量的测定方法: 中国, 201510109407.2[P]. 2015-05-27.
- GUO QL, GU JG. A method for determination of metrafenone residue: China, 201510109407.2 [P]. 2015-05-27.
- [12] European Food Safety Authority. Reasoned opinion on the review of the existing maximum residue levels (MRLs) for metrafenone according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005 [J]. *EFSA J*, 2013, 11(12): 3498.
- [13] European Food Safety Authority. Reasoned opinion on the modification of the existing MRLs for metrafenone in various crops [J]. *EFSA J*, 2013, 11(1): 3075.
- [14] European Food Safety Authority. Modification of the existing MRLs for metrafenone in table and wine grapes [J]. *EFSA J*, 2011, 9(1): 1979.
- [15] 叶昌伦, 何冀川. 苯菌酮的合成工艺[J]. 化学试剂, 2017, 39(12): 1364-1366, 1370.
- YUE CL, HE JC. Synthetic process of metrafenone [J]. *Chem Reagents*, 2017, 39(12): 1364-1366, 1370.
- [16] 朱峰, 董丰收, 刘新刚, 等. 新型杀菌剂苯菌酮在 3 种典型土壤中的淋溶行为[J]. 农药学报, 2015, 17(6): 763-768.
- ZHU F, DONG FS, LIU XG, *et al.* Study on leaching behavior of metrafenone in three typical soils [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2015, 17(6): 763-768.
- [17] 朱峰. 苯菌酮在豌豆中残留动态及其光解淋溶环境行为研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2015.
- ZHU F. Study on residue dynamics and photolysis leaching environmental behavior of metrafenone in pea [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2015.
- [18] 龚双军, 杨立军, 向礼波, 等. 小麦白粉病菌对啶氧灵和苯菌酮的敏感基线及药剂的生物活性[J]. 农药学报, 2013, 15(5): 511-515.
- GONG SJ, YANG LJ, XIANG LB, *et al.* Baseline sensitivity of *Blumeria graminis* f. sp. tritic to metrafenone, quinoxifen and bioactivities of these fungicides [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2013, 15(5): 511-515.
- [19] 朱青青, 张晶, 黄亚川, 等. 棚室内甜瓜白粉病药剂筛选试验[J]. 现代农业科技, 2019, (22): 66, 68.
- ZHU QQ, ZHANG X, HUANG YC, *et al.* Screening test of fungicides for melon powdery mildew in greenhouse [J]. *Mod Agric Sci Technol*, 2019, (22): 66, 68.
- [20] LI JJ, LI YY, XU DL, *et al.* Determination of metrafenone in vegetables by matrix solid-phase dispersion and HPLC-UV method [J]. *Food Chem*, 2017, 214: 77-81.
- [21] WANG SW, LIU YP, SUN HB. Determination of metrafenone in bitter melon and soil by GC with ECD [J]. *Food Chem*, 2016, 196: 170-173.
- [22] 吴进龙, 武鹏, 黄伟. 苯菌酮原药高效液相色谱分析方法研究[J]. 农药科学与管理, 2015, 36(2): 32-34.
- WU JL, WU P, HUANG W. Analytical method of metrafenone TC by HPLC [J]. *Pest Sci Admin*, 2015, 36(2): 32-34.
- [23] 郭庆龙, 董宇奎, 孙铮. 一种果蔬中苯菌酮残留量的 GC-NCI-MS 测定方法: 中国, 201510109795.4[P]. 2015-05-27.
- GUO QL, DONG YK, SUN Z. A GC-NCI-MS method for the determination of metrafenone residues in fruits and vegetables: China, 201510109795.4 [P]. 2015-05-27.
- [24] JAWAID S, TALPUR FN, NIZAMANI SM, *et al.* Multipesticide residue levels in UHT and raw milk samples by GC- μ ECD after QuEChER extraction method [J]. *Environ Monit Assess*, 2016, 188(4): 230.
- [25] 蒋康丽, 扈斌, 吴兴强, 等. 自动 QuEChERS 结合气相色谱-串联质谱法测定花生油中 172 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(17): 6857-6864.
- JIANG KL, HU B, WU XQ, *et al.* Determination of 172 kinds of pesticide residues in peanut oil by gas chromatography-tandem mass spectrometry combined with automatic QuEChERS [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(17): 6857-6864.
- [26] 韩梅, 侯雪, 邱世婷, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 48 种农药残留[J]. 中国测试, 2020, 46(5): 65-71, 76.
- HAN M, HOU X, QIU ST, *et al.* Determination of 48 pesticide residues in vegetables by QuEChERS-GC-MS/MS [J]. *China Meas Test*, 2020, 46(5): 65-71, 76.
- [27] 邱世婷, 王艳, 韩梅, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定土壤中 10 种酰胺类除草剂残留[J]. 中国测试, 2019, 45(4): 63-67.
- QIU ST, WANG Y, HAN M, *et al.* Determination of ten amide herbicide residues in soil by QuEChERS-ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *China Meas Test*, 2019, 45(4): 63-67.
- [28] 谭华东, 张汇杰, 武春媛. GC-MS 结合微量 QuEChERS 法快速测定土壤中 16 种多环芳烃[J]. 中国测试, 2020, 46(1): 64-70.
- TAN HD, ZHANG HJ, WU CY. Rapid determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by gas chromatography-tandem mass spectrometry coupled with micro-QuEChERS [J]. *China Meas Test*, 2020, 46(1): 64-70.
- [29] 徐圆, 徐宇峰, 曹赵云, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定稻田中土壤及水稻中抗生素的残留量[J]. 环境工程学报, 2021, 15(9): 3116-3124.
- XU Y, XU YF, CAO ZY, *et al.* Determination of antibiotic residues in soil and rice of the simulated paddy field by QuEChERS-LC-MS/MS [J]. *J Environ Eng*, 2021, 15(9): 3116-3124.

(责任编辑: 张晓寒 韩晓红)

作者简介



黎天勇, 工程师, 主要研究方向为食品质量安全检测技术。

E-mail: 550415848@qq.com



王 岚, 高级工程师, 主要研究方向为食品中农残和非法添加物检测。

E-mail: WL0989@163.com