

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240913001

Reque 法结合高效液相色谱-高分辨质谱法测定 粮谷中克瘟散残留量

刘 洋, 胡婷婷, 赵巍巍, 高 越, 李爱军, 姜佳颖*

(长春海关技术中心, 长春 130062)

摘 要: **目的** 建立 Reque 法结合高效液相色谱-高分辨质谱法测定粮谷中克瘟散残留量。**方法** 本研究优化了粮谷中克瘟散残留量测定前处理方法, 分析液相色谱-高分辨质谱仪的仪器条件、检出限、线性范围、回收率等关键参数。样品通过 90% 乙腈溶液提取, 由 Reque 净化柱净化, 经配备 Phenomenex Kinetex F5 色谱柱的液相色谱分离, 通过高分辨质谱扫描进行定性、定量分析。**结果** 粮谷中克瘟散在 1~100 ng/mL 范围内具有良好的线性关系($r>0.999$)。5 种粮谷的检出限均为 10 ng/g, 方法准确度和精密度通过加标回收实验进行验证, 在 10、20、100 ng/mL 的加标水平下, 回收率范围为 90.6%~109.8%, 相对标准偏差为 2.10%~5.20%。**结论** 本方法能够快速、灵敏、准确地测定粮谷中克瘟散的残留量, 适用于多种粮谷中克瘟散残留量的检测。

关键词: 克瘟散; Reque; 高效液相色谱-高分辨质谱法; 粮谷

Determination of edifenphos residue in grain by Reque method combined with high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry

LIU Yang, HU Ting-Ting, ZHAO Wei-Wei, GAO Yue, LI Ai-Jun, JIANG Jia-Ying*

(Technology Center of Changchun Customs, Changchun 130062, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of residue of edifenphos in grain by Reque method combined with high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry. **Methods** In this study, the pre-treatment method for the determination of residue of edifenphos in grain was optimized, and the key parameters such as instrument condition, limit of detection, linear range and recovery rate of liquid chromatography-high resolution mass spectrometer were analyzed. Samples were extracted with 90% acetonitrile solution, purified by Reque purification column, separated by liquid chromatography with Phenomenex Kinetex F5 column, and analyzed qualitatively and quantitatively by high resolution mass spectrometry. **Results** The edifenphos in grain had a good linear relationship ($r>0.999$) in the range of 1–100 ng/mL. The limits of detection of 5 kinds of grains were all 10 ng/g. The accuracies and precisions of the method were verified by standard recovery experiments. Under the standard addition levels of 10, 20 and 100 ng/mL, the recovery ranged from 90.6% to

基金项目: 长春海关科研项目(2017JK013)

Fund: Supported by the Changchun Customs Research Project (2017JK013)

*通信作者: 姜佳颖, 工程师, 主要研究方向为农产品、水产品、食品检验检测工作。E-mail: 359107730@qq.com

*Corresponding author: JIANG Jia-Ying, Engineer, Technology Center of Changchun Customs, Jinghe Office Area, Hunchun Customs, No.777, Forest Road, Changchun 130062, China. E-mail: 359107730@qq.com

109.8%, and the relative standard deviation ranged from 2.10% to 5.20%. **Conclusion** The method can quickly, sensitively and accurately determine the residue of edifenphos in grain, and is suitable for the detection of edifenphos residue in many kinds of grain.

KEY WORDS: edifenphos; Reque; high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry; grain

0 引言

我国是世界上最大的稻米生产国和消费国^[1], 农药的使用能够使水稻种植过程中因减少伤害而保证产量^[2-3]。克瘟散(edifenphos), 又名敌瘟磷、稻瘟光、护粒松, 化学名称为 O-乙基-S,S-二苯基二硫代磷酸酯, 分子式为 $C_{14}H_{15}O_2PS_2$, 黄色至微褐色液体, 有轻微臭味, 不溶于水, 能溶于丙酮、二甲苯等有机溶剂^[4]。它是一种广谱型杀菌剂^[5-6], 能够在水稻各个生育期杀灭稻瘟病菌孢子, 对稻瘟病菌丝侵入到水稻组织内有治疗作用, 铲除稻瘟病^[7-8]。

目前, 检测克瘟散的主要方法有气相色谱法^[9]、气相色谱-质谱法、高效液相色谱-串联质谱法^[10]、液相色谱法、固相萃取-气相色谱法^[11]等。由于食品中农药残留处于痕量水平, 而高分辨质谱(high resolution mass spectrometry, HRMS)能够采用全扫描方式, 鉴别和确认痕量级的化合物组成, 无需对特定化合物进行优化设置, 高选择性、高通量、高灵敏性分析目标物, 即可获得可靠的分析结果^[12-17], 因此近年来 HRMS 在农药分析领域十分热门。在检测食品中农药残留方面应用最多的是 Q/TOF MS 和 Q/Orbitrap MS, 其中 Q/TOF MS 商品化早, 应用范围广, 是目前扫描速度最快的质谱仪器, 分辨率较高; 而 Q/Orbitrap MS 质量稳定性和分辨率更高, 质量精度偏差阈值更小。不同类型和信号的质谱检测器提供的选择性不同, 与化合物的可信度相关, 不能制定质谱的通用标准^[18]。因此可选择 HRMS 结合高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)检测粮谷中克瘟散的残留量, 具有高选择性、高通量、高灵敏性的特点^[19-21]。

检测农药残留的标准方法中, 样品前处理的方法主要有固相萃取法和 QuEChERS 法^[22]。QuEChERS 法(quick, easy, cheap, effective, rugged and safe)具有“绿色化学”的特点^[23], 适用于快速高通量检测农药残留, 提取和净化不同类别的农药, 可根据样品性质的不同, 选择不同量的净化材料进行组合^[24-26]。而 Reque 是 QuEChERS 的改良产品, 为 Replace QuEChERS 净化柱, 简称 Reque。

本研究采用 Reque 系列通过式净化柱作为植物源性食品中多农药残留检测前处理产品, 可替代 GB 23200.113—2018《食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法》中 QuEChERS 柱来检测样品。Reque 净化柱采用多种复合

材料组装而成, 不含石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB), 相比 QuEChERS 法具有更高的净化效率, 可吸附样品中色素、有机酸、碳水化合物、油脂等杂质, 直接将提取液通过净化柱, 即可得到目标样品溶液^[27-28]。因此本研究建立 Reque 法结合 HPLC-HRMS 测定粮谷中克瘟散残留量, 以期为粮谷中克瘟散残留量的检测提供新思路。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大米、糙米、小米、玉米及面粉均采自吉林省。

克瘟散标准品(纯度 $\geq 98\%$, 德国 Dr.Ehrenstorfer 公司); 乙腈、甲醇、甲酸(色谱纯, 国药集团化学试剂有限公司); 萃取盐包(含 4 g 无水硫酸镁、1 g 氯化钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠、1 g 柠檬酸钠)(美国安捷伦公司)。

1.2 仪器与设备

BSA822-CW 电子天平(精度 0.01 g, 德国赛多利斯公司); 20A 高效液相色谱仪(日本岛津公司); API 5600+ 高分辨质谱仪(美国 AB 公司); Kinetex F5 色谱柱(100 mm $\times$ 3.0 mm, 2.6 μ m)(美国 Phenomenex 公司); Allegra X-22R 台式冷冻离心机(美国 Beckman 公司); Reque 净化柱(200 mg, 6 mL, 美国迪马公司); VX-200 涡旋振荡器(美国 Labnet 公司)。

1.3 标准品工作液

克瘟散标准储备溶液: 称取适量克瘟散标准品, 用甲醇配制成质量浓度为 100 ng/mL 的标准溶液, 放置在 0~4 °C 冰箱中, 备用。

克瘟散标准工作溶液: 将克瘟散标准储备溶液用甲醇稀释成 1、2、10、20 ng/mL 的克瘟散标准工作溶液, 放置在 0~4 °C 冰箱中, 备用。

空白基质液: 称取阴性试样, 配制空白基质液。

1.4 预处理方法

取大米、糙米、小米、玉米及面粉样品各 500 g, 除面粉外均用粉碎机粉碎, 过 425 μ m 标准网筛, 混匀, 放置于干净的密封袋中, 做好标记, 置于 0~4 °C 冰箱保存。称取试样 2 g(精确到 0.01 g)放入 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 90%乙腈溶液, 超声提取 5 min, 10000 r/min 离心 4 min, 收集上层清液, 在离心管中再加入 20 mL 90%乙腈溶液, 重复超声提取和离心, 待净化。合并提取液, 将提取液全部加

入 Reque 净化柱内, 提取液在重力下自然流出, 收集全部流出液, 待液体流尽后, 混匀, 取出 4 mL 净化后的液体于氮吹管内, 40 °C 缓慢吹干, 1 mL 乙酸乙酯复溶, 用 0.22 μm 有机相滤膜过滤后, 待测定^[29-30]。

1.5 仪器条件

色谱条件: Phenomenex Kinetex F5 色谱柱(100 mm×3.0 mm, 2.6 μm); 柱温: 30 °C, 进样量: 10.0 μL。梯度洗脱程序如表 1 所示。

表 1 梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution program

时间/min	流速/(mL/min)	A/%	B/%
0.0	0.25	90	10
2.0	0.25	90	10
6.0	0.25	5	95
9.0	0.25	5	95
9.1	0.25	90	10
12.0	0.25	90	10

注: 流动相 A 为 0.1%甲酸溶液, 流动相 B 为乙腈。

质谱条件: 离子源: 电喷雾电离源(electrospray ionization, ESI), 正离子扫描; 质谱扫描范围 m/z 100~1200, m/z 50~1200; 离子源温度: 550 °C; 气帘气: 2.41×10^5 Pa; 雾化气: 3.79×10^5 Pa; 辅助加热气: 3.79×10^5 Pa; 去簇电压: 60 V; 碰撞能量: 20~60 eV。

1.6 数据处理

本研究通过评估线性范围、检出限、回收率及基质效应等进行方法验证, 通过添加 3 个浓度的标准物质进行加标回收率的测定, 每个浓度测定 10 次, 评估方法的准确度和精密度。数据分析、制表、绘图处理使用 WPS Office 2023 软件。

2 结果与分析

2.1 克瘟散标准品

本研究选择的克瘟散标准品 CAS 号为 17109-49-8, 纯度≥98%, 由德国 Dr.Ehrenstorfer 公司生产。按照以上预处理方法及调整色谱和质谱条件对标准品进行检测, 克瘟散的色谱图见图 1、克瘟散的一级全扫描质谱图见图 2、克瘟散二级子离子扫描质谱图见图 3。

2.2 线性关系

在 1~100 ng/mL 范围内, 检测到的克瘟散浓度与其峰面积成正比, 线性方程为 $Y=2.02e^4X+7.37e^4$, $r=0.9996$ 。取不同基质阴性样品经 1.4 方法处理得到空白基质液, 应用空白基质液绘制的标准曲线如图 4。

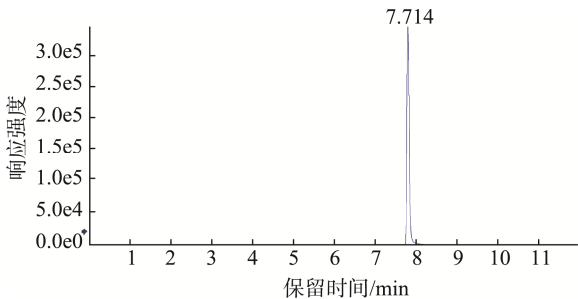


图 1 克瘟散的色谱图
Fig.1 Chromatogram of edifenphos

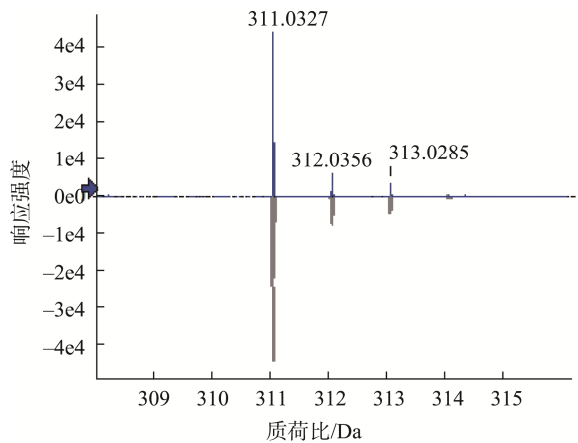


图 2 克瘟散的一级全扫描质谱图
Fig.2 First-order full-scan mass spectrum of edifenphos

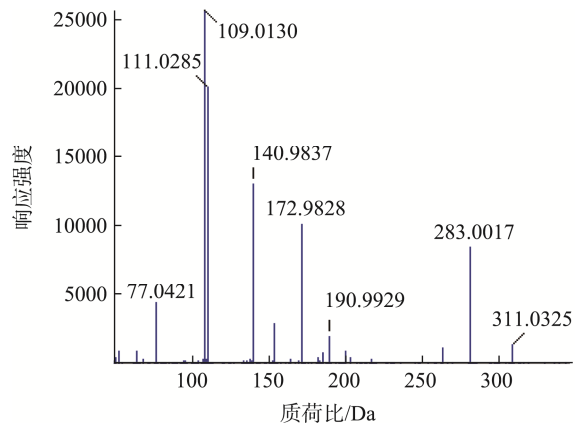


图 3 克瘟散二级子离子扫描质谱图
Fig.3 Secondary ion scanning mass spectrum of edifenphos

将现配的标准曲线工作液上机分析, 得到的各种基质标准曲线线性方程及相关系数见表 2 [X 为目标物的质量浓度(ng/mL), Y 为质谱定量离子的峰面积], 相关系数均大于 0.999, 说明该方法测得大米、糙米、小米、玉米及面粉的标准曲线线性关系较好。

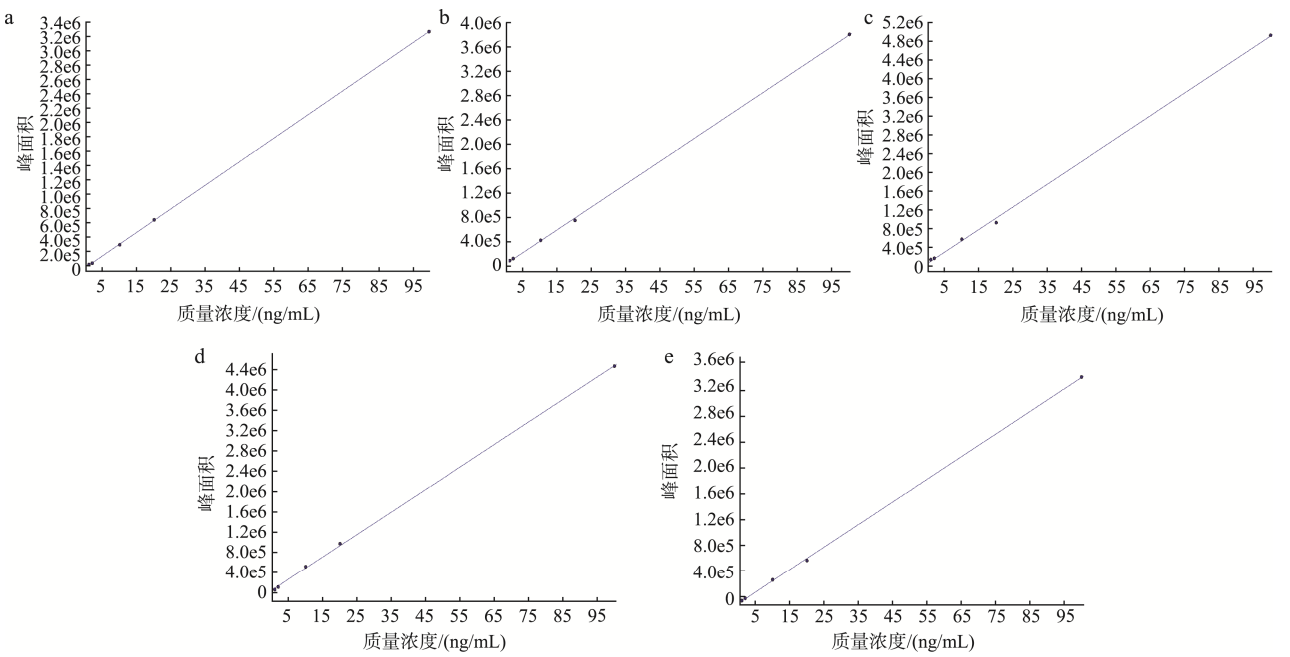


图 4 大米(a)、糙米(b)、小米(c)、玉米(d)及面粉(e)的基质标准曲线
Fig.4 Matrix standard curve of rice (a), brown rice (b), millet (c), corn (d) and flour (e)

表 2 各种基质标准曲线线性方程及相关系数
Table 2 Linear equations and correlation coefficients of various matrix standard curves

样品名称	线性方程	相关系数(r)
大米	$Y=3.28e^4X-1.4e^4$	1.0000
糙米	$Y=3.83e^4X-2.09e^4$	0.9999
小米	$Y=4.96e^4X-2.42e^4$	0.9996
玉米	$Y=4.43e^4X+4.33e^4$	0.9999
面粉	$Y=3.54e^4X+7.34e^3$	0.9999

2.3 方法的准确度和精密度

采用 HPLC-HRMS 技术, 利用 Reque 净化柱, 对不同剂量的粮谷进行准确度和精密度的测定。对于基本不含有克瘟散的小米、玉米、面粉、大米和糙米谷物使用应用添加法检测, 分别加入 10、20、100 ng/mL 的对照, 每个水平重复测量 10 次, 得出不同加标水平下的回收率和精密度。为了比较 Reque 法和 QuEChERS 法对检测结果的差异, 采用 GB 23200.113—2018 中 QuEChERS 方法检测粮谷中克瘟散, 结果表明, Reque 法得到不同加标水平下的回收率范围为 90.6%~109.8%, 相对标准差在 2.10%~5.20%之间。QuEChERS 法得到不同添加水平下的回收率范围为 72.8%~105.4%, 相对标准偏差为 7.35%~9.98%(表 3 和表 4)。

由以上结果可知, 使用 Reque 净化柱检测本底不含克瘟散的大米、糙米、小米、玉米及面粉等粮谷样品在 10、

表 3 Reque 法与 QuEChERS 法测定不同添加水平样品回收率范围比对(n=10)
Table 3 Comparison of recovery range of samples with different addition levels determined by Reque method and QuEChERS method (n=10)

加标水平 /(mg/kg)	样品名称	回收率/%	
		Reque 法	QuEChERS 法
0.01	大米	90.6~98.7	76.3~97.5
	糙米	92.9~103.0	80.1~99.6
	小米	95.2~109.3	76.8~97.2
	玉米	95.1~106.4	75.6~98.7
	面粉	91.0~107.0	76.4~94.9
0.02	大米	92.0~99.0	73.5~94.7
	糙米	98.0~104.0	77.3~95.4
	小米	96.5~107.0	77.2~98.6
	玉米	98.6~109.8	77.9~99.5
	面粉	95.5~104.0	79.2~98.7
0.10	大米	92.0~104.0	74.8~105.4
	糙米	96.0~106.0	75.3~96.7
	小米	94.0~106.0	74.7~96.9
	玉米	96.0~103.5	72.8~100.3
	面粉	96.0~107.0	75.8~100.9

表 4 Reque 法与 QuEChERS 法测定不同添加水平样品精密度结果比对($n=10$)
Table 4 Comparison of precision results between Reque method and QuEChERS method for samples with different addition levels ($n=10$)

样品名称	加标水平 (ng/mL)	测得平均值/(ng/mL)		标准偏差/%		相对标准偏差/%	
		Reque 法	QuEChERS 法	Reque 法	QuEChERS 法	Reque 法	QuEChERS 法
大米	10	9.57	8.71	0.25	0.73	2.60	8.41
	20	19.30	17.32	0.41	1.73	2.10	9.98
	100	97.60	91.50	0.37	7.56	3.78	8.26
糙米	10	9.73	9.07	0.31	0.66	3.16	7.35
	20	19.95	18.03	0.45	1.47	2.26	8.13
	100	103.00	90.00	3.27	8.60	3.17	9.56
小米	10	10.31	9.01	0.50	0.70	4.86	7.71
	20	20.10	17.90	0.66	1.43	3.28	8.01
	100	102.20	86.40	5.14	6.85	5.03	7.93
玉米	10	9.85	8.95	0.31	0.72	3.19	8.08
	20	19.72	18.03	0.45	1.35	2.28	7.47
	100	96.50	88.50	5.02	7.50	5.20	8.48
面粉	10	10.32	8.69	0.38	0.66	3.66	7.62
	20	19.85	18.05	0.52	1.35	2.60	7.48
	100	102.90	89.90	3.48	7.25	3.38	8.06

20、100 ng/mL 水平上的回收率范围和相对标准偏差范围均优于 QuEChERS 柱, 因此可以证明采用 Reque 法测定粮谷中克瘟散更高效、准确。

2.4 检出限

本研究方法检测 5 种粮谷中克瘟散的检出限为 10 ng/g, 满足检测要求。

2.5 比较分析

通过对 Reque 法和 QuEChERS 法比较发现: (1) Reque 法在实验操作过程中无需多次拧离心管螺盖, 直接将提取液加入净化柱即可, 不存在漏液问题, 增加了操作的便利性, 节省了操作时间; (2) Reque 法净化后的样液颜色浅于 QuEChERS 法, 证明 Reque 柱对样品中的色素吸附能力更强; (3)同时对两者净化后的样液进行 HPLC 分析, 通过色谱图发现 Reque 法基质效应明显低于 QuEChERS 方法, 证明通过 Reque 柱的样液中的杂质更少; (4)通过两者的回收率比对可知: Reque 净化柱对待检测平面化合物吸附率低, 可避免使用 QuEChERS 产品时 GCB 对平面化合物吸附导致回收率低的问题。两种净化柱比较得出, 使用 Reque 法能够提高样品的净化效率, 净化效果更明显。

3 结 论

HRMS 技术能够以非常高的精确度测量离子的质荷比(m/z)实现对分子的精确鉴定和定量分析, 适用于分析复杂样品, 能区分相接近的质荷比, 实现对分子的精确鉴

定。在检测粮谷中克瘟散的过程中, 经过优化改进, 采用 Reque 净化柱净化效果理想, 在前处理过程中除了除掉色素外, 还可以除掉油脂, 使样品中的杂质减少。目前, Reque 净化柱还可适用于茶叶、蔬菜、水果等样品的前处理过程中, 具有较好的发展前景。

本研究采用 Reque 净化柱结合 HPLC-HRMS 建立了一种检测粮谷中克瘟散残留量的分析方法。该方法具有良好的线性关系和回收率, 相对标准偏差范围比 QuEChERS 方法低, 综上本方法适用于粮谷中克瘟散的快速检测, 为生产企业和质检机构对粮谷中克瘟散的农药残留检测提供了技术保障。

参考文献

[1] 王松雪, 郭宝元. 粮油质量安全检测与分析新动态[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(4): 821–822.
WANG SX, GUO BY. New trends in quality and safety inspection and analysis of grain and oil [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(4): 821–822.

[2] 朱琳, 张蕊, 张冰, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定大米中 14 种农药残留[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(5): 149–153.
ZHU L, ZHANG R, ZHANG B, *et al.* Rapid determination of 14 pesticide residues in rice by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Chin Cere Oils Assoc, 2021, 36(5): 149–153.

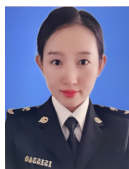
[3] 张萍, 彭立军, 张惠贤, 等. 改进的 QuEChERS 方法结合气相色谱串联质谱检测韭菜中的多种农药残留[J]. 分析试验室, 2018, 37(5): 553.
ZHANG P, PENG LJ, ZHANG HX, *et al.* Multi-residue determination of pesticides in leek by gas chromatography tandem mass spectrometry with improved QuEChERS method [J]. Chin J Anal Lab, 2018, 37(5): 553.

- [4] KI DK. Fungicide resistance in rice blast fungus: Sensitivity, virulence, and fitness components of Korean isolates of *Magnaporthe oryzae* to edifenphos and iprobenfos [C]. Proceedings of 2012 Annual Conference of Chinese Plant Protection Society, 2012.
- [5] 刘萍, 蒋国振, 刘旭, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定大米中敌瘟磷、莠去津和多菌灵[J]. 粮食与饲料工业, 2019(2): 53–55, 59. LIU P, JIANG GZ, LIU X, *et al.* Determination of difenphos, atrazine and carbendazim in rice by ultra performance liquid chromatography- tandem mass spectrometry [J]. Cere Feed Ind, 2019(2): 53–55, 59.
- [6] KIMBERLY N, D'ARCANGELO, MIKE LA, *et al.* Assessment of fungicide product applications and program approaches for control of downy mildew on pickling cucumber in North Carolina [J]. Crop Protect, 2021, 140: 105412.
- [7] 黄汝增, 郭芷华. 水稻专用杀菌剂—克瘟散[J]. 世界农药, 1983(2): 54–58. HUANG RZ, WU ZH. Rice special fungicide-Kewen powder [J]. World Pest, 1983(2): 54–58.
- [8] 刘洋, 李嘉慧, 胡婷婷, 等. 超通过性固相萃取液相色谱-四级杆/质谱法测定植物源性饲料中敌瘟磷残留量[J]. 饲料研究, 2016(24): 45–48, 53. LIU Y, LI JH, HU TT, *et al.* Determination of diphos residue in plant-derived feed by superpermeable solid phase extraction liquid chromatography-four-stage rod/mass spectrometry [J]. Feed Res, 2016(24): 45–48, 53.
- [9] WANG Z, LIU SL, ZHAO XJ, *et al.* Enantioseparation and stereoselective dissipation of the novel chiral fungicide pydiflumetofen by ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2021, 207: 111221.
- [10] 张在笑, 宋清莲, 顾婷婷, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定粮谷中的克瘟散[J]. 分析试验室, 2017, 36(6): 722–725. ZHANG ZX, SONG QL, GU TT, *et al.* Determination of kefensan in grain by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2017, 36(6): 722–725.
- [11] 蒲云月, 朱慧敏, 陈少波. 固相萃取-气相色谱法测定粮谷中敌瘟磷残留量[J]. 农药, 2017, 56(10): 754–756. PU YY, ZHU HM, CHEN SB. Determination of diphos residue in grain by solid phase extraction and gas chromatography [J]. Agrochemicals, 2017, 56(10): 754–756.
- [12] 付国平, 刘松雁, 张优. 超高效液相色谱-高分辨质谱在畜产品及养殖投入品中兽药残留检测中的应用[J]. 今日畜牧兽医, 2022, 38(8): 16–17, 19. FU GP, LIU SY, ZHANG Y. Application of ultra performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry in the detection of veterinary drug residues in livestock products and aquaculture inputs [J]. Today Anim Husb Vet Med, 2022, 38(8): 16–17, 19.
- [13] 杨细蒙, 黄茜, 郑慧欣, 等. 高分辨质谱技术在农药残留分析中的应用研究进展[J]. 北方农业学报, 2023, 51(1): 85–92. YANG XM, HUANG Q, ZHENG HX, *et al.* Research progress of application of high resolution mass spectrometry in pesticide residue analysis [J]. J North Agric, 2023, 51(1): 85–92.
- [14] 杨君, 董国强, 丁宗博, 等. 植物源性食品中农药残留检测技术的应用进展[J]. 分析试验室, 2022, 41(12): 1504. YANG J, DONG GQ, DING ZB, *et al.* Advances in application of detection techniques for pesticide residues in plant-derived foods [J]. Chin J Anal Lab, 2022, 41(12): 1504.
- [15] 张放, 杨金川, 杨霏. 改进 QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定韭菜中 24 种农药的残留含量[J]. 化学试剂, 2021, 43(12): 1722. ZHANG F, YANG JC, YANG F. Determination of 24 pesticide residues in Chinese chives using improved QuEChERS gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chem Rea, 2021, 43(12): 1722.
- [16] 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. Determination of 35 pesticide residues in rice by dispersion solid phase extraction with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(23): 7825–7831.
- [17] 赵超群, 金绍强, 岳超, 等. 改良 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定水果蔬菜中 36 种农药残留[J]. 安徽农业科学, 2024, 52(15): 197–202, 214. ZHANG CQ, JIN SQ, YUE C, *et al.* Determination of 36 pesticide residues in fruits and vegetables by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Anhui Agric Sci, 2024, 52(15): 197–202, 214.
- [18] 张中平, 周静, 杜茹芸, 等. 高分辨质谱在食品农药残留检测中的研究进展[J]. 分析测试学报, 2023, 42(4): 502–509. ZHANG SP, ZHOU J, DU RY, *et al.* Research progress of high-resolution mass spectrometry for detection of pesticide residues in food [J]. J Instrum Anal, 2023, 42(4): 502–509.
- [19] 张在笑. 纺织品中十三种氨基甲酸酯和粮谷作物中克瘟散残留的检测方法研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017. ZHANG ZX. Study on the detection method of 13 kinds of carbamate residues in textiles and grain crops [D]. Changchun: Jilin University, 2017.
- [20] 曲肖华, 陈淑梅, 孙学景. QuEChERS-气相色谱-质谱法测定大米中 8 种农药残留[J]. 粮食与饲料工业, 2024, 3: 79–83. QU XH, CHEN SM, SUN XJ. Determination of 8 kinds of pesticide residues in rice by QuEChERS-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Cere Feed Ind, 2024, 3: 79–83.
- [21] 张鹏, 马莹莹, 陈新, 等. 食品农药残留检测现状与分析[J]. 农药科学与管理, 2023, 44(10): 11–15. ZHANG P, MA YY, CHEN X, *et al.* Current situation and analysis of pesticide residue detection in food [J]. Pes Sci Admin, 2023, 44(10): 11–15.
- [22] MÍRIAM HS, FRANCESC B, ROSA MM, *et al.* Simple method for determining phthalate diesters and their metabolites in seafood species using QuEChERS extraction and liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. Food Chem, 2021, 336: 127722.
- [23] 李自强, 杨梅, 张新忠, 等. 改良 QuEChERS 方法与 UPLC-MS/MS 联用测定茶叶中草甘膦、草铵膦及氨基甲酸酯[J]. 茶叶科学, 2023, 43(2): 263–274. LI ZQ, YANG M, ZHANG XZ, *et al.* Determination of glyphosate, glyphosate and aminomethylphosphonic acid in tea by modified QuEChERS method combined with UPLC-MS/MS [J]. J Tea Sci, 2023, 43(2): 263–274.
- [24] 徐倩, 孙志洪, 路瑞娟, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定食用花卉中 7 种常见杀虫剂的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2024, 60(2): 222–226. XU Q, SUN ZH, LU RJ, *et al.* Determination of 7 common insecticides in edible flowers by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Phy Chem Test, 2024, 60(2): 222–226.

- [25] 曾霞, 于雅汇, 王鸟, 等. QuEChERS 前处理技术在农药多残留检测中的研究进展[J]. 当代化工研究, 2022(6): 33–35.
- ZENG X, YU YH, WANG N, *et al.* Research progress of QuEChERS pretreatment technique in pesticide multi-residue detection [J]. Mod Chem Res, 2022(6): 33–35.
- [26] 程晓宏, 杨清华, 杨娟, 等. QuEChERS 技术在食品安全中的应用进展[J]. 食品工业, 2022, 43(2): 264–269.
- CHENG XH, YANG QH, YANG J, *et al.* Progress in application of QuEChERS technology in food safety [J]. Food Ind, 2022, 43(2): 264–269.
- [27] 谷瑞丽, 刘霞丽, 宁亚萍, 等. 改良 QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定茶叶中 43 种农药残留[J]. 农产品质量与安全, 2023(6): 56–62.
- GU RL, LIU XL, NING YP, *et al.* Determination of 43 pesticide residues in tea by modified QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Qual Saf Agro-products, 2023(6): 56–62.
- [28] 刘逸丰, 刘俊, 张锐, 等. QuEChERS 法结合高效液相色谱-三重四级杆质谱同时测定植物源食品中 9 种新型农药残留[J/OL]. 现代食品科技, 1–9. [2024-11-09]. <https://doi.org/10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.7.0567>
- LIU YF, LIU J, ZHANG R, *et al.* Simultaneous determination of 9 new pesticide residues in plant-derived foods by QuEChERS method combined with high performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J/OL]. Mod Food Sci Technol, 1–9. [2024-11-09]. <https://doi.org/10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.7.0567>
- [29] 王晓园, 张丽萍, 谢秉湘, 等. QuEChERS 前处理技术结合气相色谱-串联质谱法测定药食同源中药材 59 种农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2023, 33(18): 2195–2202.
- WANG XY, ZHANG LP, XIE BX, *et al.* The QuEChERS pretreatment technique combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry was used to determine the residues of 59 kinds of pesticides in Chinese medicinal materials of the same origin as food and medicine [J]. Chin J Health Lab Technol, 2023, 33(18): 2195–2202.
- [30] 曾婷, 刘家新, 彭汝林, 等. QuEChERS 结合气相色谱-串联质谱法和液相色谱-串联质谱法测定豇豆制品中 69 种农药的残留量[J/OL]. 理化检验-化学分册, 1–7. [2024-06-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1337.TB.20230817.1243.002.html>
- ZENG T, LIU JX, PENG RL, *et al.* Determination of 69 pesticide residues in cowpea products by QuEChERS combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J/OL]. Phys Test Chem Anal Part B, 1–7. [2024-06-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1337.TB.20230817.1243.002.html>

(责任编辑: 于梦娇 安香玉)

作者简介



刘 洋, 工程师, 主要研究方向为食品检验。

E-mail: 396869500@qq.com



姜佳颖, 工程师, 主要研究方向为农产品、水产品、食品检验检测工作。

E-mail: 359107730@qq.com