

大豆、花生及粮油中 56 种农药残留量的检测方法

高尧华¹,滕 爽²,宋卫得¹,刘 冰¹

(1. 日照出入境检验检疫局, 山东 日照 276826; 2. 南京农业大学, 江苏 南京 210095)

摘 要:为研究高油脂植物源性样品粮谷和粮油中的农药残留量,本研究建立了气相色谱/串联三重四级杆质谱法(GC/MS/MS)能够快速、简单、同时测定大豆、花生及其粮油中 56 种农药残留,并对 MS/MS 检测参数及样品前处理方式进行了优化。样品经乙腈提取后,冷冻、离心,串联 C18/PSA 固相萃取柱净化,采用气相色谱/串联三重四级杆质谱仪检测,56 种农药在线性范围内均呈现良好的线性关系,线性系数大于 0.99。本检测方法的检出限(LOD)为 0.001 ~ 0.005 mg·kg⁻¹,方法验证试验结果表明,该类化合物的平均回收率为 62% ~ 116%,相对标准偏差(RSD)为 0.82% ~ 14.5%。本方法重现性好,精密度高,操作简单,适用于大豆、花生及其粮油类高油脂植物源性食品中多种农药残留的检测。

关键词:气相色谱/串联三重四级杆质谱;粮油;农药残留
中图分类号: O657. 63 **文献标识码:** A **DOI:** 10. 11861/j. issn. 1000-9841. 2018. 02. 0284

Detection Methods of 56 Pesticide Residues in Soybean, Peanut and Grain Oil

GAO Yao-hua¹, TENG Shuang², SONG Wei-de¹, LIU Bing¹

(1. Rizhao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Rizhao 276826, China; 2. Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: In order to study the pesticide residues in the source samples of grain and grain oil, a multiresidue analytical method for the rapid determination of 56 pesticide residues in soybean, peanut and grain oil was established by gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry (GC/MS/MS). The MS/MS detection parameters and presample treatment were optimized. The samples were extracted by acetonitrile, freezing, centrifuge, and purification treatment by series C18/PSA solid phase extraction column and detected by gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry (GC/MS/MS). The 56 pesticides in linear range showed good linear relationship, the linear coefficient was greater than 0.99. The detection limit (LOD) was 0.001 – 0.005 mg·kg⁻¹, the validation test results showed that the recovery of the compounds was between 62% – 116% and relative deviation (RSD) was between 0.82% – 14.5%. The method has good reproducibility, high precision and simplicity suitable for a variety of pesticide residues detection as soybean, peanut, grain oil and most plant sources.

Keywords: Gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry; Grain oil; Pesticide residues

随着人们对大豆、花生及其粮油需求的不断增大,我国对该类产品进行了大批量的进口,对此类进境产品的质量监管已经成为影响广大人民群众的民生问题。但大豆、花生及其油料样品均含有较高的油脂,高油脂样品中含有大量高沸点、高分子有机物,这些有机物能够随载气进入色谱柱、离子源,给食品安全检测工作带来了诸多不便。这类样品的油脂如果不能有效去除,不但影响检测结果,而且即使少量油脂进入色谱柱都会严重损坏色谱柱,降低色谱柱的分离度,增加检测的成本^[1-2]。同时油脂进入离子源后难以去除,会对离子源造成污染从而降低检测的灵敏度。

目前,油脂去除的前处理净化方法主要是凝胶渗透色谱法^[3-4]、QuEChERS 方法、固相萃取柱净化

法等。凝胶渗透色谱法作为检测中去除油脂常用的方法,在净化过程中试剂消耗量大,既浪费又不环保,且用时较长,对于部分农药化合物回收率低;QuEChERS 前处理方法因操作简单、成本低、可以满足快速处理大批量样品等优点被广泛应用于农药残留分析前处理过程中^[5-11]。对于高油脂含量样品,既含有亲脂性基团又带有亲水性基团,故利用 QuEChERS 方法去除大豆、花生及其粮油等植物油脂时存在回收率低、共提取干扰物难以有效去除等问题^[12-17],而普通固相萃取柱净化后,在去除共提取干扰物方面也同样存在不足。

针对上述问题,本研究采用串接固相萃取柱的净化方法,结合气相色谱/串联三重四级杆质谱,建立了大豆、花生及其粮油中 56 种农药残留的分析方

收稿日期:2017-12-11
基金项目:国家质量监督检验检疫总局科技项目(2016IK206);山东检验检疫局科技项目(SK201761,SK201619)。
第一作者简介:高尧华(1982-),女,硕士,工程师,主要从事食品检测研究。E-mail:gaoyaohua123@163.com。
通讯作者:宋卫得(1981-),男,硕士,高级工程师,主要从事食品检测研究。E-mail:woxinyh2006@163.com。

法。本方法操作简便、快捷、重现性好、精密度高,适用于大豆、花生及其粮油类高油脂植物源食品中农药残留的定性与定量分析。

1 材料与方法

1.1 材料

试验所用大豆为进境转基因大豆食品安全监控样品,花生为日照本地出境食品安全监控样品;大豆油和花生油均为进境食品安全监控样品。

1.2 试验设计

试验选择进出境大豆、花生及大豆油和花生油等高油脂植物源性样品中农药残留量检测进行分析。根据此类样品油脂含量高的特点,在提取溶剂选择过程中,选择正己烷、乙酸乙酯、乙腈、丙酮、0.1% 乙酸的乙腈 5 种农残检测常用提取溶剂的提取效果进行对比,在豆油基质中添加 0.02 mg·kg⁻¹ 的 56 种农药,经提取、净化,分析其净化效果和回收率。在净化过程中对比样品提取后冷冻和不冷冻的净化效果,同时对 QuEChERS 方法、普通 SPE 柱净化方法及串接 SPE 柱净化方法几种农残净化方法的净化效果进行对比试验。最后,样品经提取、净化后采用气相色谱/串联三重四级杆质谱仪进行检测分析。

1.3 仪器与试剂

气相色谱/串联三重四级杆质谱仪 (Agilent7890A-7000B, GC-MS/MS); 均质器 (IKA T18, 德国 IKA 公司); 振荡器 (IKA KS260, 德国 IKA 公司); 氮吹仪 (Biotage, 美国 Turbopap 公司); 离心机 (上海安亭科学仪器厂); 涡旋混匀器 (IKA MS3 basic, 德国 IKA 公司); C18/PSA 固相萃取柱 (1 000 mg·6 mL⁻¹, 艾杰尔)。

乙腈 (色谱纯, 美国 TEDIA); 丙酮和正己烷 (色谱纯, 德国 Merck); 氯化钠 (分析纯, 西陇化工股份有限公司); 56 种农药标准品为农业部有证标准物质 (质量浓度均为 100 mg·L⁻¹)。

1.4 方法

1.4.1 标准溶液配制

(1) 标准储备液
以敌敌畏为例: 准确移取安瓿瓶内 1 mL (浓度规格为 100 μg·mL⁻¹) 敌敌畏溶液, 用丙酮 + 正己烷 (3 + 7, v/v) 溶解, 配置成浓度为 10 mg·L⁻¹ 的储备液, 在 -18℃ 冰箱避光、密封保存, 保存期为 180 d。

(2) 标准溶液工作曲线的配制
准确移取适量标准溶液, 用丙酮 + 正己烷 (30

+ 70, v/v) 稀释成 0.02, 0.05, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00 mg·L⁻¹ 标准工作液, 现配现用。

1.4.2 样品前处理

(1) 样品提取
植物油样品: 称取 6.00 g (精确到 0.01 g) 样品置于 50 mL 离心管中, 加入 20.0 mL 提取溶剂, 振荡 30 min, 放置于 -18℃ 冷藏 1.5 h, 取出后 5 000 r·min⁻¹ 离心 5 min。取 10.0 mL 上层溶液至离心管中, 45℃ 水浴氮气吹至近干, 准确加入 2.0 mL 丙酮 + 正己烷 (50 + 50, v/v), 溶解残渣后, 待净化。

大豆、花生样品: 称取 6.00 g (精确到 0.01 g) 已制备样品置于 50 mL 离心管中, 加入 15 mL 蒸馏水, 充分浸泡 30 min, 加入 20.0 mL 提取溶剂, 振荡 30 min, 加入 3 g NaCl 涡旋后, 放置于 -18℃ 冷藏 1.5 h, 取出后 5 000 r·min⁻¹ 离心 5 min。取 10.0 mL 上层溶液至离心管中, 45℃ 水浴氮气吹至近干, 准确加入 2.0 mL 丙酮 + 正己烷 (50 + 50, v/v) 溶解残渣后, 待净化。

(2) 净化

QuEChERS 方法净化: 将 10.0 mL 上层提取溶液转移至盛有 0.5 g PSA 和 0.5 g C18 粉末的 50 mL 离心管中, 涡旋 1 min 后 5 000 r·min⁻¹ 离心 5 min, 取 6 mL 上清液于 45℃ 水浴氮气吹至近干, 准确加入 1.0 mL 丙酮 + 正己烷 (30 + 70, v/v) 定容后, 过 0.22 μm 滤膜上机测定。

普通单固相萃取柱净化: 5.0 mL 丙酮 + 正己烷 (50 + 50, v/v) 活化单 C18/PSA 固相萃取柱, 当溶液面到达柱吸附层表面时, 立即转入上述待净化溶液, 用 10 mL 氮吹管接收洗脱液, 用 2.0 mL 丙酮 + 正己烷 (1 + 1, v/v) 洗涤样液试管并转移至固相萃取柱中, 重复操作一次。最后用 2.0 mL 丙酮 + 正己烷 (1 + 1, v/v) 洗脱固相萃取柱, 收集上述所有流出液置于氮吹管中, 于 45℃ 水浴氮气吹至近干, 准确加入 1.0 mL 丙酮 + 正己烷 (30 + 70, v/v) 定容后, 过 0.22 μm 滤膜上机测定。

串接固相萃取柱净化: 5.0 mL 丙酮 + 正己烷 (50 + 50, v/v) 活化串接 C18/PSA 固相萃取柱, 其它步骤同普通单固相萃取柱净化方法。

1.4.3 GC-MS/MS 分析

(1) GC/MS/MS 仪器条件
GC/MS/MS 色谱柱: HP-5MS (30 m × 0.25 mm i. d., 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱; 载气: 高纯氦气 (99.999%); 碰撞气: 高纯氮 (99.999%); 流速: 3.8 mL·min⁻¹; 进样方式: 不分流进样; 柱温: 初始 70℃

(2 min)以 $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 程序升温至 150°C ,再以 $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 程序升温至 200°C ,最后以 $8^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 程序升温至 280°C (2 min);进样口温度: 280°C ;进样量 $1.0\ \mu\text{L}$;离子源:EI源;离子源温度: 300°C ;辅助加热温度: 280°C ;溶剂延迟:5 min。

(2)GC/MS/MS 质谱条件的建立

将 56 种农药标准溶液配置为 $5\ \mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ 的溶剂标准溶液进行全扫描,确定每种农药的保留时间,并从每种农药的一级质谱图中选择丰度高、 m/z 大的母离子碎片,在不同碰撞能量下对母离子进行碰撞解离,选择灵敏度高的两对离子为子离子,其中一对离子对作为定量离子对,另一对作为定性离子对。

1.4.4 残留农药线性关系与检出限 根据添加空白样品的 3 倍信噪比确定方法的检出限(LOD, $S/N=3$),10 倍信噪比(LOQ, $S/N=10$)确定方法的定量限。用丙酮-正己烷(3+7,v/v),配制了0.02,0.05,0.10,0.20,0.50,1.00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 56 种系列农药化合物标准溶液和基质匹配标准溶液分别做标准工作曲线,对大豆油添加样品进行校正计算。

1.4.5 准确度与精密度 在大豆、花生、大豆油、花生油中添加0.01,0.02,0.10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 56 种农药标准溶液,按前处理的方法提取、净化、上机,每个浓

度做平行实验 6 次。

2 结果与分析

2.1 残留农药检测方法的优化

2.1.1 样品提取方法的优化

(1)提取溶剂的选择

目前农残检测过程中,常用的提取溶剂有乙酸乙酯^[18]、乙腈、正己烷、丙酮、酸化乙腈及多溶剂组合提取。正己烷作为提取溶剂在提取高油脂样品农药残留时存在提取溶液油脂含量高、增加净化难度等问题,丙酮与水互溶,增大了共提取物的含量,从而降低了丙酮对农药的提取效率,且提取溶剂中的水分难以去除,会对气相色谱柱造成损害;酸化乙腈可以提高部分农药的提取效率,但喹硫磷等部分在酸性环境中不稳定致使农药提取效率降低,故本试验所选提取试剂为不加酸、碱试剂,对比了正己烷、乙酸乙酯、乙腈、丙酮、0.1%乙酸的乙腈的提取回收率(表1),由于不同农药对试剂的溶解度不同,经试验对比大豆、花生以及花生油、豆油等样品的提取溶剂,发现用纯乙腈作为提取溶剂,提取效果好,回收率可兼顾多种农药,并且共提取的干扰物少。

表 1 不同提取溶剂对豆油中回收率的影响

Table 1 The effect of different extraction solvent on recovery

名称 Name	净化效果 After extracting	颜色 Colour	回收率>60%的农药比例 Proportion of pesticides with a recovery greater than 60 percent/%
正己烷 n-hexane	少量油脂 Little grease	深黄色 Dark yellow	71
乙酸乙酯 Ethyl acetate	少量油脂 Little grease	深黄色 Dark yellow	64
乙腈 Acetonitrile	近干 Near dry	浅黄色 Light yellow	100
丙酮 Acetone	少量油脂 Little grease	深黄色 Dark yellow	69
0.1%乙酸的乙腈 Acetonitrile with 0.1% acid	近干 Near dry	浅黄色 Light yellow	75

(2)提取后的冷冻

在样品提取完毕后,试验对比冷冻与不冷冻条件下油脂去除效果,发现冷冻后取上层溶液,经氮气吹干后无明显油脂,并且可以更快速吹干,未冷冻直接离心后,取上层溶液氮气吹干后,氮吹管底部油脂层明显,这些油脂增加了净化难度,同时也耗费更多时间。这是因为在冷冻过程中,样品提取液中的部分油脂会凝结后沉淀至底部,经离心后提

取液中油脂含量减少。所以在本试验中增加了冷冻的试验步骤。

2.1.2 净化方式的优化 大豆、花生及花生油、豆油等样品油脂含量高,净化过程中去除油脂是试验过程中的关键步骤。本试验对上述产品进行了对比试验在回收率和净化效果上进行了对比。其油脂去除对比效果见表2:

大豆油经不同前处理方法处理后效果对比图:

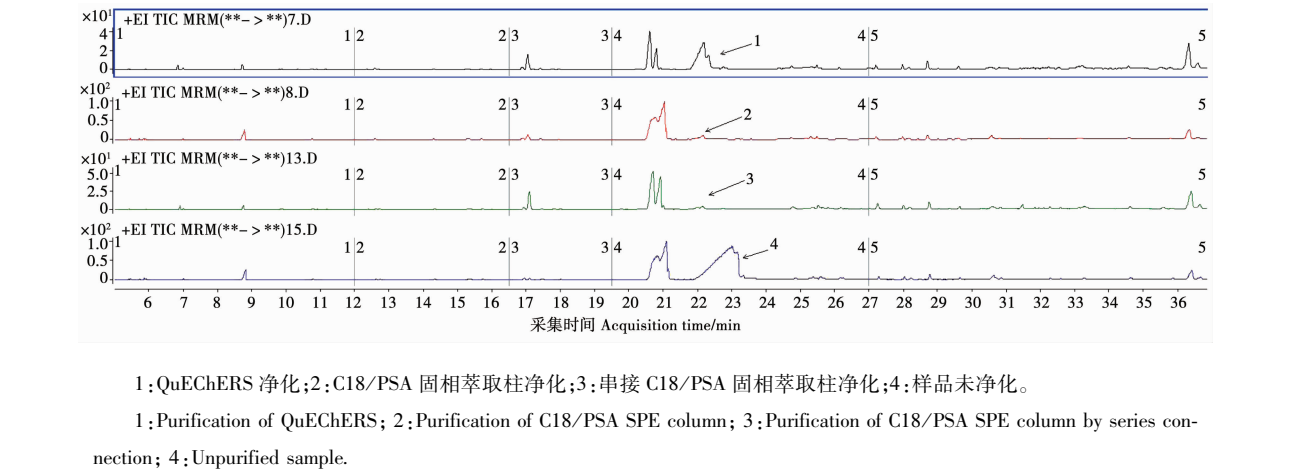


图 1 不同前处理方法色谱图对比

Fig. 1 Comparison chromatogram of different pretreatment methods

从图 1 中可以看出,串接 C18/PSA 固相萃取柱的净化方法净化效果最佳,该方法将两根 C18/PSA 柱串接,经过双柱净化后有效减少了共提取的干扰物。与其它方法相比,在豆油基质中添加 0.02 mg·kg⁻¹ 的 56 种农药经双柱净化后回收率平均提高 5% ~ 30%。QuECHERS 的净化方法的净化效果不理想,回收率低。单 C18/PSA 固相萃取柱在净化后,油脂净化不够彻底,特别是植物油的净化效果更差,氮气吹干后试管底部油脂明显,而串接 C18/PSA 固相萃取柱经过第一个固相萃取柱的净化后再进入第二个净化柱,2 次净化后油脂去除更彻底。QuECHERS 净化方法中虽然也含有 C18 和 PSA,但植物油脂在直接加入 C18 和 PSA 粉末去除油脂过程中,对植物油脂吸附较小,油脂去除效果不理想,且对部

分农药有吸附,造成回收率低。串接 C18/PSA 固相萃取柱净化方式能够兼顾净化效果和 56 种农药的洗脱情况,各类农药回收率均满足 GB/T27404-2008 的要求,净化后杂质干扰可以有效去除,该方法是大豆、花生及其粮油样品的最佳净化方法。

2.1.3 GC/MS/MS 质谱条件的建立 56 种农药的色谱保留时间、质谱条件如表 2 所示,气相色谱/三重四级杆质谱检测 0.10 mg·L⁻¹ 的 56 种农药化合物标准溶液所得总离子流图如图 2 所示。可以看出 56 种农药化合物分离较好,结合质谱的特征离子各化合物可以进行准确定性、定量分析,也提高了化合物的灵敏度,降低了化合物的检出限。满足该类

表 2 56 种农药的色谱保留时间和质谱条件

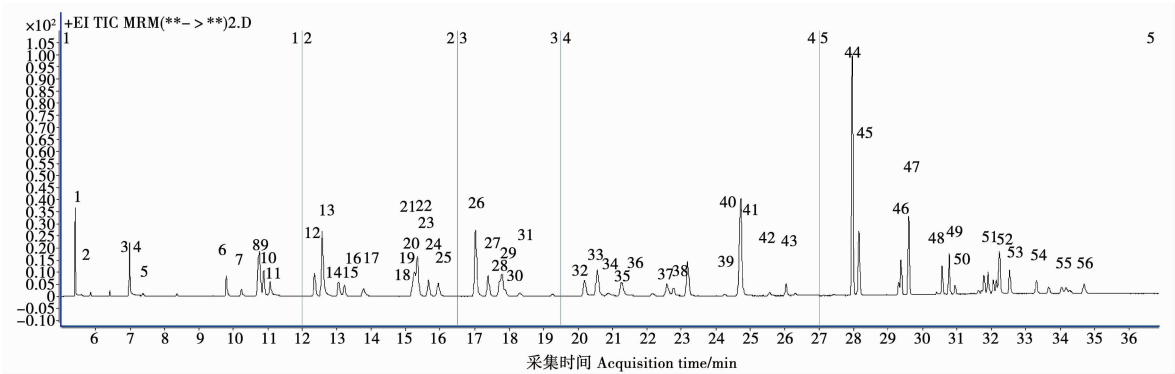
Table 2 Retention times and MRM conditions for 56 pesticides

序号 No.	化合物名称 Compound name	保留时间 Retention time/ min	离子对 Ion pair/(m/z)		碰撞能量 Collision energy/(E/V)
1	敌敌畏 Dichlorvos	5.396	109/79 *	184.9/93	5/10
2	甲胺磷 Methamidophos	5.475	141/95 *	95/79	5/10
3	霜霉威 Propamocarb	6.956	129.1/58.1 *	188/58	10/10
4	久效磷 Monocrotophos	6.982	127.1/109 *	127.1/95	10/15
5	乙酰甲胺磷 Acephate	7.382	136/94 *	142/96	10/5
6	氧化乐果 Omethoate	9.394	155.9/110 *	109.9/79	5/15
7	杀虫脒 Chlordimeform	10.231	151.9/117.1 *	117/90	10/20
8	硫线磷 Cadusafos	10.732	158.8/97 *	158.8/131	15/5
9	灭线磷 Ethopropophos	10.742	157.9/114 *	157.9/81	15/15
10	甲拌磷 Thimet	10.877	121/65 *	121/47	10/30
11	α-BHC α-666	11.056	180.9/145 *	182.9/147	15/15
12	β-BHC β-666	12.348	181/145 *	183/147	15/15
13	特丁硫磷 Terbufos	12.572	230.9/129 *	230.9/175	20/10
14	γ-BHC γ-666	12.590	181/145 *	216.9/181	15/5

续表 2

序号	化合物名称	保留时间	离子对		碰撞能量
No.	Compound name	Retention time/ min	Ion pair/(m/z)		Collision energy/ (E/V)
15	噻霉胺 Pyrimethanil	13. 042	198/118. 1 *	198/183. 1	35/15
16	二嗪磷 Diazinon	13. 224	137. 1/84 *	137. 1/54	10/20
17	δ-BHC δ-666	13. 776	181. 1/145. 1 *	217/181. 1	15/5
18	乙草胺 Acetochlor	15. 205	174/146. 1 *	146/131. 1	10/10
19	乐果 Dimethoate	15. 261	86. 9/46 *	92. 9/63	15/10
20	甲基毒死蜱 Chlorpyrifos-methyl	15. 261	124. 9/47 *	124. 9/78. 9	15/5
21	甲基对硫磷 Parathion-methyl	15. 261	262. 9/79 *	125/47	30/10
22	七氯 Heptachlor	15. 341	271. 7/236. 9 *	273. 7/236. 9	15/15
23	百菌清 Chlorothalonil	15. 349	265. 8/231 *	263. 8/229	20/20
24	甲草胺 Alachlor	15. 656	188. 1/160. 2 *	160/145. 2	10/15
25	莠灭净 Ametryn	15. 936	227/58. 1 *	227/170. 1	10/10
26	磷胺 Phosphamidon	17. 027	149/65 *	149/92. 9	20/25
27	马拉硫磷 Malathion	17. 388	126. 9/99 *	172. 9/99	5/15
28	倍硫磷 Fenthion	17. 734	278/109 *	124. 9/47	10/15
29	毒死蜱 Chlorpyrifos	17. 791	196. 9/169 *	198. 9/171	15/15
30	对硫磷 Parathion	17. 887	138. 9/109 *	290. 9/109	5/10
31	水胺硫磷 Isocarbophos	18. 316	135. 9/108 *	129/92	15/10
32	喹硫磷 Quinalphos	20. 187	146. 9/91 *	146/118	30/10
33	腐霉利 Procymidone	20. 563	282. 8/96 *	96/67. 1	10/10
34	氟虫腈 Fipronil	20. 877	366. 8/212. 8 *	254. 9/228	25/15
35	多效唑 Paclobutrazol	21. 253	236/125. 1 *	236/167. 1	10/10
36	甲基异柳磷 Isofenphos-methyl	21. 295	199/121 *	241. 1/121	10/20
37	抑霉唑 Imazalil	22. 577	214. 9/173 *	172. 9/145	5/15
38	4,4-DDE p. p-DDE	22. 768	318/248 *	318/246	15/15
39	溴虫腈 Chlorfenapyr	24. 256	136. 9/102 *	246. 9/227	15/15
40	2,4-DDT o. p-DDT	24. 720	235/165 *	235/199	15/15
41	4,4-DDD p. p-DDD	24. 733	235/165 *	235/199	15/15
42	三唑磷 Triazophos	25. 558	161. 2/134. 2 *	161. 2/106. 1	5/10
43	4,4-DDT p. p-DDT	26. 043	235/165 *	235/199	15/15
44	联苯菊酯 Bifenthrin	27. 962	181. 2/166. 2 *	181. 2/165. 2	10/25
45	甲氰菊酯 Fenpropathrin	28. 150	181. 1/152. 1 *	125/55. 1	25/10
46	双甲脒 Amitraz	29. 385	132. 1/117. 1 *	162/132. 2	15/5
47	三氟氯氰菊酯 Cyhalothrin	29. 600	181. 1/152 *	197/141	25/10
48	氟氯氰菊酯 Cyfluthrin	30. 573	162. 9/127 *	162. 9/90. 9	5/15
49	氯菊酯 Permethrin	30. 773	183. 1/168. 1 *	183. 1/153. 1	10/15
50	蝇毒磷 Coumaphos	30. 924	210/182 *	361. 9/109	10/15
51	硫丹 Endosulfan	31. 909	264. 7/192. 8 *	240. 5/205. 9	40/35
52	氯氰菊酯 β-Cypermethrin	32. 059	163/91 *	181/152. 1	5/25
53	氟氰戊菊酯 Flucythrinate	32. 233	156. 9/107. 1 *	198. 9/107	15/25
54	氰戊菊酯 Phenvalerate	33. 305	167/125. 1 *	181/152. 1	5/20
55	苯醚甲环唑 Difenconazole	34. 162	322. 8/264. 8 *	264. 9/139	15/45
56	溴氰菊酯 Decamethrin	34. 689	181/152. 1 *	250. 7/172	25/5

* :定量离子。
* :Quantiative ion.



图中数字序号同表 2。
The number in the table are the same as Table 2.

图 2 溶剂标准溶液(0.10 mg·L⁻¹)在 MRM 模式下的总离子流图

Fig. 2 Total ion current chromatogram of the matrix standard solution(0.10 mg·L⁻¹) under MRM mode

2.2 线性关系与检出限

大豆、花生、大豆油、花生油中 56 种农药化合物在不同基质中的检出限为 0.001 ~ 0.005 mg·kg⁻¹，该方法的灵敏度可满足我国农药残留的监控要求。
经试验发现,样品净化后基质对分析物的准确性无明显影响。以目标组分的峰面积 Y 对相应的

质量浓度 X(mg·L⁻¹),采用大豆油基质匹配标准溶液绘制标准工作曲线,其线性相关系数大于 0.99 ($R^2 > 0.99$),表明 56 种农药在气相色谱/串联三重四级杆质谱法检测中具有较好的线性关系,各化合物线性方程、线性系数、线性范围和检出限见表 3。

表 3 56 种农药标准品的线性关系分析

Table 3 Linear relationship analysis of 56 pesticides in 3 matrix (n=6)

序号 No.	化合物名称 Compound name	线性回归方程 Linear equation	R^2	线性范围 Linear ranges/(mg·L ⁻¹)	检出限 LODs/(mg·kg ⁻¹)
1	敌敌畏 Dichlorvos	$Y = 452555X + 15368$	0.9968	0.020 ~ 1.000	0.001
2	甲胺磷 Methamidophos	$Y = 51618X + 976$	0.9980	0.020 ~ 1.000	0.001
3	霜霉威 Propamocarb	$Y = 50023X - 937$	0.9997	0.020 ~ 1.000	0.005
4	久效磷 Monocrotophos	$Y = 99001X - 4037$	0.9997	0.020 ~ 1.000	0.001
5	乙酰甲胺磷 Acephate	$Y = 25617X + 1179$	0.9904	0.020 ~ 1.000	0.003
6	氧化乐果 Omethoate	$Y = 27506X + 730$	0.9974	0.020 ~ 1.000	0.005
7	杀虫脒 Chlordimeform	$Y = 71514X - 689$	0.9997	0.020 ~ 1.000	0.002
8	硫线磷 Cadusafos	$Y = 474620X - 6044$	0.9999	0.020 ~ 1.000	0.002
9	灭线磷 Ethopropophos	$Y = 197037X - 1967$	0.9999	0.020 ~ 1.000	0.003
10	甲拌磷 Thimet	$Y = 314149X - 3102$	0.9999	0.020 ~ 1.000	0.001
11	α-BHC α-666	$Y = 122791X - 823$	0.9973	0.020 ~ 1.000	0.001
12	β-BHC β-666	$Y = 296616X - 1341$	0.9999	0.020 ~ 1.000	0.001
13	特丁硫磷 Terbufos	$Y = 511774X - 9110$	0.9998	0.020 ~ 1.000	0.001
14	γ-BHC γ-666	$Y = 103522X + 454$	0.9902	0.020 ~ 1.000	0.001
15	噻霉胺 Pyrimethanil	$Y = 192716X - 1216$	0.9972	0.020 ~ 1.000	0.001
16	二嗪磷 Diazinon	$Y = 123164X - 12$	0.9974	0.020 ~ 1.000	0.001
17	δ-BHC δ-666	$Y = 97254X - 204$	0.9954	0.020 ~ 1.000	0.001
18	乙草胺 Acetochlor	$Y = 98780X - 970$	0.9984	0.020 ~ 1.000	0.001
19	乐果 Dimethoate	$Y = 220540X - 2961$	0.9999	0.020 ~ 1.000	0.001

续表 3

序号 No.	化合物名称 Compound name	线性回归方程 Linear equation	R^2	线性范围 Linear ranges/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出限 LODs/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
20	甲基毒死蜱 Chlorpyrifos-methyl	$Y = 630070X - 1549$	0.9983	0.020 ~ 1.000	0.001
21	甲基对硫磷 Parathion-methyl	$Y = 203307X - 756$	0.9984	0.020 ~ 1.000	0.001
22	七氯 Heptachlor	$Y = 580164X - 7081$	0.9998	0.020 ~ 1.000	0.001
23	百菌清 Chlorothalonil	$Y = 10670X - 676$	0.9927	0.020 ~ 1.000	0.003
24	甲草胺 Alachlor	$Y = 233693X - 2178$	0.9982	0.020 ~ 1.000	0.001
25	莠灭净 Ametryn	$Y = 112467X - 724$	0.9981	0.020 ~ 1.000	0.001
26	磷胺 Phosphamidon	$Y = 533668X + 34506$	0.9962	0.020 ~ 1.000	0.001
27	马拉硫磷 Malathion	$Y = 228235X - 3626$	0.9977	0.020 ~ 1.000	0.001
28	倍硫磷 Fenthion	$Y = 220540X - 2961$	0.9999	0.020 ~ 1.000	0.001
29	毒死蜱 Chlorpyrifos	$Y = 226331X - 845$	0.9958	0.020 ~ 1.000	0.001
30	对硫磷 Parathion	$Y = 88553X - 3610$	0.9981	0.020 ~ 1.000	0.001
31	水胺硫磷 Isocarbophos	$Y = 150183X + 1150$	0.9973	0.020 ~ 1.000	0.001
32	喹硫磷 Quinalphos	$Y = 402142X - 5401$	0.9985	0.020 ~ 1.000	0.005
33	腐霉利 Procyimidone	$Y = 486408X - 2388$	0.9976	0.020 ~ 1.000	0.003
34	氟虫腈 Fipronil	$Y = 58257X - 932$	0.9983	0.020 ~ 1.000	0.005
35	多效唑 Paclobutrazol	$Y = 285982X - 2443$	0.9978	0.020 ~ 1.000	0.003
36	甲基异柳磷 Isofenphos-methyl	$Y = 21870X - 30$	0.9925	0.020 ~ 1.000	0.005
37	抑霉唑 Imazalil	$Y = 208282X - 2352$	0.9977	0.020 ~ 1.000	0.003
38	4,4-DDE p. p-DDE	$Y = 93776X + 174$	0.9963	0.020 ~ 1.000	0.001
39	溴虫腈 Chlorfenapyr	$Y = 20367X - 69$	0.9963	0.020 ~ 1.000	0.002
40	2,4-DDT o. p-DDT	$Y = 103591X + 925$	0.9955	0.020 ~ 1.000	0.001
41	4,4-DDD p. p-DDD	$Y = 135261X - 335$	0.9994	0.020 ~ 1.000	0.001
42	三唑磷 Triazophos	$Y = 99954X - 2514$	0.9993	0.020 ~ 1.000	0.002
43	4,4-DDT p. p-DDT	$Y = 83597X - 49$	0.9933	0.020 ~ 1.000	0.001
44	联苯菊酯 Bifenthrin	$Y = 1562457X - 3505$	0.9978	0.020 ~ 1.000	0.001
45	甲氧菊酯 Fenpropathrin	$Y = 181399X - 1473$	0.9984	0.020 ~ 1.000	0.001
46	双甲脒 Amitraz	$Y = 443797X - 2897$	0.9999	0.020 ~ 1.000	0.001
47	三氟氯氰菊酯 Cyhalothrin	$Y = 190778X - 3127$	0.9983	0.020 ~ 1.000	0.001
48	氟氯氰菊酯 Cyfluthrin	$Y = 129480X - 1229$	0.9929	0.020 ~ 1.000	0.001
49	氯菊酯 Permethrin	$Y = 131378X - 44$	0.9999	0.020 ~ 1.000	0.001
50	蝇毒磷 Coumaphos	$Y = 39779X - 806$	0.9998	0.020 ~ 1.000	0.001
51	硫丹 Endosulfan	$Y = 46443X + 268$	0.9991	0.020 ~ 1.000	0.005
52	氯氰菊脂 β -Cypermethrin	$Y = 51470X - 527$	0.9958	0.020 ~ 1.000	0.003
53	氟氰戊菊酯 Flucythrinate	$Y = 330621X - 1617$	0.9932	0.020 ~ 1.000	0.001
54	氰戊菊酯 Phenvalerate	$Y = 191355X - 1627$	0.9918	0.020 ~ 1.000	0.003
55	苯醚甲环唑 Difenconazole	$Y = 93726X597$	0.9955	0.020 ~ 1.000	0.003
56	溴氰菊酯 Decamethrin	$Y = 186100X - 2019$	0.9982	0.020 ~ 1.000	0.005

2.3 准确度与精密度

密度和准确度均达到 GB/T 27404 – 2008 中农药残留检测的要求(表 4)。

试验测得大豆、花生、大豆油、花生油中回收率为 62% ~ 116% , 相对偏差在 0. 82% ~ 14. 50% , 精

表 4 56 种有农药在 3 种基质中的加标回收率分析 (n = 6)

Table 4 Spiked recoveries of 56 pesticides in 3 matrix (n = 6)

(%)

序号 No.	化合物名称 Compound name	大豆 Soybean						花生 Peanut						大豆油 Soybean oil						花生油 Peanut oil					
		回收率			相对标准偏差			回收率			相对标准偏差			回收率			相对标准偏差			回收率			相对标准偏差		
		R			RSD			R			RSD			R			RSD			R			RSD		
		0. 01	0. 02	0. 10	0. 01	0. 02	0. 10	0. 01	0. 02	0. 10	0. 01	0. 02	0. 10	0. 01	0. 02	0. 10	0. 01	0. 02	0. 10	0. 01	0. 02	0. 10	0. 01	0. 02	0. 10
1	敌敌畏 Dichlorvos	73	79	82	5. 4	7. 1	3. 5	77	82	85	7. 6	6. 2	5. 5	75	80	88	11. 0	5. 5	6. 8	83	89	93	5. 4	7. 5	6. 3
2	甲胺磷 Methamidophos	110	102	94	6. 2	4. 1	5. 6	116	109	97	7. 4	5. 3	6. 2	110	103	111	5. 5	6. 2	7. 4	113	95	99	5. 2	7. 4	6. 7
3	霜霉威 Propamocarb	65	71	79	5. 4	4. 8	8. 6	62	74	77	10. 2	6. 3	9. 2	64	69	75	8. 6	9. 2	7. 5	67	70	74	7. 2	6. 5	5. 4
4	久效磷 Monocrotophos	90	103	94	5. 5	6. 8	5. 9	92	100	97	6. 4	7. 2	5. 5	91	99	94	4. 2	3. 3	5. 1	95	90	111	1. 2	3. 5	4. 7
5	乙酰甲胺磷 Acephate	64	69	72	4. 3	7. 2	7. 4	62	68	65	5. 2	6. 5	5. 1	62	75	73	9. 8	6. 9	7. 5	68	77	80	6. 5	2. 6	7. 9
6	氧化乐果 Omethoate	93	91	97	9. 9	5. 7	6. 1	95	97	102	10. 5	7. 3	6. 2	84	99	95	11. 6	8. 2	7. 7	87	93	92	7. 5	6. 2	8. 8
7	杀虫脒 Chlordimeform	72	80	86	5. 3	8. 2	7. 9	75	77	82	6. 2	5. 3	5. 5	70	73	80	3. 5	4. 4	7. 3	72	80	88	5. 1	4. 3	9. 2
8	硫线磷 Cadusafos	80	86	92	3. 5	5. 4	4. 7	82	87	95	3. 5	5. 4	4. 7	87	85	96	4. 6	7. 7	5. 5	88	93	105	4. 5	6. 2	3. 7
9	灭线磷 Ethopropophos	65	79	88	5. 4	9. 3	6. 5	65	79	88	4. 7	8. 2	7. 3	71	77	80	3. 6	4. 8	6. 6	88	88	83	6. 5	4. 2	5. 1
10	甲拌磷 Thimet	76	88	87	3. 5	6. 1	10. 3	78	84	80	3. 2	5. 3	7. 4	80	83	89	4. 3	5. 7	6. 5	85	89	84	4. 2	2. 7	2. 2
11	α-BHC α-666	83	89	93	6. 4	8. 2	5. 5	88	85	92	2. 5	3. 3	4. 1	83	95	86	3. 4	6. 8	4. 5	83	89	93	5. 8	5. 1	4. 2
12	β-BHC β-666	84	90	101	7. 2	5. 8	6. 5	88	94	104	5. 6	4. 8	2. 3	90	92	89	3. 5	5. 7	8. 8	85	86	112	8. 6	2. 5	7. 7
13	特丁硫磷 Terbufos	78	84	80	4. 4	1. 7	12. 1	80	79	85	3. 4	8. 3	10. 8	85	106	83	4. 1	5. 7	2. 4	85	90	87	4. 0	7. 3	2. 6
14	γ-BHC γ-666	80	83	87	2. 6	8. 1	7. 5	84	88	81	3. 3	7. 1	4. 5	87	82	90	4. 2	7. 5	4. 5	82	95	89	6. 8	7. 4	5. 3
15	噁霉胺 Pirimethanil	85	92	90	4. 9	8. 7	4. 5	81	90	84	9. 2	11. 0	5. 9	87	96	101	7. 3	3. 4	5. 6	91	111	115	5. 3	6. 2	8. 4
16	二嗪磷 Diazinon	74	82	87	4. 8	3. 4	6. 6	77	85	83	4. 5	6. 1	3. 2	80	87	75	6. 3	7. 1	10. 2	78	82	90	6. 8	2. 5	4. 2
17	δ-BHC δ-666	86	89	94	4. 1	5. 5	6. 9	90	96	101	6. 2	8. 1	9. 3	95	97	110	5. 6	4. 5	6. 3	90	98	94	10. 2	7. 7	6. 5
18	乙草胺 Acetochlor	88	90	103	4. 7	8. 5	10. 4	90	94	109	10. 7	11. 5	4. 1	89	103	95	8. 3	6. 6	9. 2	91	89	97	6. 5	4. 2	5. 1
19	乐果 Dimethoate	67	80	82	6. 7	7. 5	8. 2	63	89	77	4. 4	1. 9	7. 8	66	94	78	5. 4	6. 3	4. 9	71	85	72	5. 5	5. 1	6. 6
20	甲基毒死蜱 Chlorpyrifos-methyl	84	82	90	1. 5	6. 4	3. 3	87	79	85	3. 1	2. 7	6. 5	77	87	90	1. 5	4. 3	5. 7	73	81	89	3. 2	6. 1	5. 6

续表 4

序号 No.	化合物名称 Compound name	大豆 Soybean						花生 Peanut						大豆油 Soybean oil						花生油 Peanut oil					
		回收率			相对标准偏差			回收率			相对标准偏差			回收率			相对标准偏差			回收率			相对标准偏差		
		<i>R</i>			<i>RSD</i>			<i>R</i>			<i>RSD</i>			<i>R</i>			<i>RSD</i>			<i>R</i>			<i>RSD</i>		
		0.01	0.02	0.10	0.01	0.02	0.10	0.01	0.02	0.10	0.01	0.02	0.10	0.01	0.02	0.10	0.01	0.02	0.10	0.01	0.02	0.10	0.01	0.02	0.10
21	甲基对硫磷 Parathion-methyl	80	87	92	3.6	4.8	6.4	85	79	97	3.4	6.9	7.2	83	90	86	3.8	5.6	4.5	83	89	93	4.4	9.5	4.5
22	七氯 Heptachlor	62	66	72	5.3	4.2	1.9	63	65	68	4.1	6.2	2.7	61	60	65	5.4	3.9	4.8	66	70	68	6.6	8.4	4.7
23	百菌清 Chlorothalonil	64	67	72	4.2	7.3	6.9	62	69	70	6.1	8.2	4.5	67	62	71	11.5	7.6	9.2	64	67	73	8.0	13.2	8.3
24	甲草胺 Alachlor	82	88	95	2.3	6.2	4.5	80	82	90	5.5	9.7	7.2	106	88	94	6.3	6.4	7.1	90	95	89	3.3	2.3	1.5
25	莠灭净 Ametryn	70	85	89	2.8	4.6	7.8	75	87	83	6.1	5.5	2.3	73	89	93	9.5	8.7	10.1	78	94	88	7.2	11.8	5.7
26	磷胺 Phosphamidon	90	96	94	10.6	2.8	6.7	93	109	97	3.1	5.7	9.6	112	95	87	4.4	7.8	8.1	104	97	99	6.8	5.2	6.4
27	马拉硫磷 Malathion	84	91	95	8.9	9.2	7.5	88	93	102	9.1	7.5	5.3	93	107	88	7.5	5.6	5.6	101	96	97	7.8	4.7	8.8
28	倍硫磷 Fenthion	93	98	90	4.7	6.5	9.4	97	108	101	6.3	4.2	5.7	103	110	99	1.5	6.7	3.4	93	99	103	5.2	6.1	7.7
29	毒死蜱 Chlorpyrifos	80	92	85	1.3	6.4	10.6	85	77	89	3.2	5.5	7.1	81	88	90	3.4	3.8	5.9	88	85	94	1.2	0.9	4.1
30	对硫磷 Parathion	72	70	81	3.8	5.6	7.3	69	75	78	4.7	3.5	6.2	78, ,	85	76	3.2	1.9	8.1	70	77	84	6.1	3.3	2.5
31	水胺硫磷 Isocarbophos	110	94	88	4.6	7.3	9.2	101	96	89	2.7	5.5	6.2	110	94	95	3.0	7.4	5.1	106	103	88	6.8	4.5	4.1
32	喹硫磷 Quinalphos	79	83	86	3.6	5.9	8.0	74	86	89	3.7	9.5	7.2	79	83	85	4.2	5.5	7.3	89	92	90	7.5	11.3	6.4
33	腐霉利 Procymidone	80	83	89	6.2	4.6	8.8	82	87	84	7.1	5.3	9.2	85	79	92	4.6	8.3	3.5	87	86	91	7.7	6.2	5.4
34	氟虫腈 Fipronil	85	90	96	3.2	6.1	4.4	89	92	87	5.1	5.5	3.7	88	84	80	8.5	4.9	5.3	101	85	96	3.3	6.8	7.9
35	多效唑 Paclobutrazol	83	80	89	6.5	11.3	8.5	84	75	85	3.7	4.3	6.2	67	70	77	10.2	5.5	5.7	79	82	85	6.6	7.2	4.3
36	甲基异柳磷 Isufenphos-methyl	83	90	87	2.6	7.9	6.0	80	94	89	6.3	4.8	3.2	109	97	85	2.2	4.5	1.7	100	86	86	9.3	10.6	7.5
37	抑霉唑 Imazalil	69	77	79	8.4	3.7	8.6	64	70	73	10.2	6.5	7.0	60	68	65	13.0	8.7	7.4	67	65	76	9.5	8.3	5.8
38	4,4-DDE p. p-DDE	71	79	76	5.1	9.2	4.3	70	73	69	6.5	8.1	5.4	72	71	76	5.9	5.1	4.3	73	77	77	5.3	4.8	6.5
39	溴虫腈 Chlorfenapyr	82	89	84	4.8	6.3	7.6	87	79	85	2.5	9.3	4.6	80	75	84	6.6	12.7	8.5	83	88	91	4.2	3.3	6.9
40	2,4-DDT o. p-DDT	83	89	86	1.4	4.3	7.2	88	81	90	2.6	2.4	1.3	82	87	84	3.5	4.1	2.2	79	85	87	7.2	5.8	4.9
41	4,4-DDD p. p-DDD	83	89	86	1.4	4.3	7.2	88	81	90	2.6	2.4	1.3	82	87	84	3.5, ,	4.1	2.2	79	85	87	7.2	5.8	4.9
42	三唑磷 Triazophos	105	92	97	6.6	8.4	5.8	99	108	94	4.2	3.1	5.3	106	110	96	5.4	3.7	6.8	101	107	102	9.3	8.5	8.6

续表 4

序号 No.	化合物名称 Compound name	大豆 Soybean						花生 Peanut						大豆油 Soybean oil						花生油 Peanut oil					
		回收率			相对标准偏差			回收率			相对标准偏差			回收率			相对标准偏差			回收率			相对标准偏差		
		<i>R</i>			<i>RSD</i>			<i>R</i>			<i>RSD</i>			<i>R</i>			<i>RSD</i>			<i>R</i>			<i>RSD</i>		
		0. 01	0. 02	0. 10	0. 01	0. 02	0. 10	0. 01	0. 02	0. 10	0. 01	0. 02	0. 10	0. 01	0. 02	0. 10	0. 01	0. 02	0. 10	0. 01	0. 02	0. 10	0. 01	0. 02	0. 10
43	4,4-DDT p, p-DDT	84	87	90	3. 7	4. 3	9. 5	80	86	91	3. 5	2. 4	6. 5	83	78	88	1. 3	3. 7	4. 5	85	92	83	0. 82	6. 0	4. 4
44	联苯菊酯 Bifenthrin	80	87	84	6. 5	4. 0	9. 5	82	88	90	1. 6	3. 3	5. 9	84	87	85	2. 7	2. 0	4. 5	82	89	96	2. 8	9. 0	3. 4
45	甲氰菊酯 Fenpropathrin	82	87	93	2. 6	4. 7	9. 4	80	89	96	1. 1	7. 5	3. 4	86	88	88	2. 8	2. 4	6. 3	92	97	96	4. 9	5. 3	8. 1
46	双甲脒 Amitraz	63	65	65	7. 2	8. 5	6. 3	62	63	67	10. 5	9. 8	9. 5	66	65	70	11. 7	14. 5	12. 0	67	72	72	10. 0	9. 2	9. 7
47	三氟氯氰菊酯 Cyhalothrin	82	84	93	10. 8	7. 2	4. 9	89	104	100	4. 2	6. 3	11. 0	110	96	92	7. 5	4. 9	8. 2	107	88	90	10. 7	9. 3	9. 9
48	氟氰氯菊酯 Cyfluthrin	80	84	92	1. 1	2. 8	6. 6	82	90	100	0. 7	3. 1	7. 8	85	87	92	3. 5	2. 9	6. 4	87	91	87	4. 7	2. 7	5. 0
49	氯菊酯 Permethrin	96	109	92	2. 2	3. 6	7. 4	104	112	88	1. 9	2. 4	5. 0	96	102	93	9. 5	7. 4	9. 3	80	92	99	2. 8	11. 2	10. 6
50	蝇毒磷 Coumaphos	70	72	79	10. 5	6. 2	5. 8	70	65	75	5. 6	4. 1	7. 5	72	90	94	8. 5	11. 6	7. 7	87	90	88	4. 6	9. 3	6. 5
51	硫丹 Endosulfan	63	65	72	9. 3	4. 9	10. 8	64	62	70	12. 5	9. 6	9. 4	62	65	68	10. 4	11. 8	9. 2	65	69	74	8. 3	8. 5	5. 7
52	氯氰菊脂 β-Cypermethrin	91	105	102	5. 4	7. 2	4. 9	106	112	104	4. 2	3. 7	6. 5	100	108	104	2. 7	2. 2	5. 8	98	95	104	10. 6	5. 5	9. 3
53	氟氰戊菊酯 Flucythrinate	72	89	88	1. 6	6. 7	4. 8	87	84	78	2. 0	4. 4	9. 7	85	91	86	6. 5	7. 3	3. 8	80	87	88	3. 4	4. 1	6. 3
54	氰戊菊酯 Phenvalerate	72	79	84	9. 4	6. 5	4. 3	79	75	80	4. 6	5. 3	7. 8	73	68	74	2. 7	9. 6	9. 8	86	83	86	5. 4	6. 1	7. 7
55	苯醚甲环唑 Difenoconazole	66	82	87	7. 7	6. 2	1. 9	70	80	89	8. 7	5. 7	3. 4	65	76	82	2. 1	4. 6	3. 3	75	83	88	6. 4	7. 1	5. 5
56	溴氰菊酯 Decamethrin	75	80	84	3. 8	11. 9	5. 5	80	83	72	8. 8	8. 2	6. 5	68	66	70	11. 3	5. 2	9. 0	89	94	92	6. 5	7. 8	4. 3

表中 0. 01, 0. 02 和 0. 10 分别表示试验样品的添加浓度(mg·kg⁻¹)。
0. 01, 0. 02 和 0. 10 in the table indicate spiked level of samples(mg·kg⁻¹).

3 讨 论

大豆、花生、大豆油和花生油等粮谷、粮油为人们日常食用产品,其安全问题与人们生活息息相关,对该类产品的食品安全监控成为首要问题。本研究根据食品安全监管农药残留检测需求,针对该类产品油脂含量高且难以去除等特点,对此类产品的提取、净化方法进行了优化。

经试验对比大豆、花生以及花生油、豆油样品的提取溶剂,发现用纯乙腈作为提取溶剂,提取效果好,回收率可兼顾多种农药,并且共提取的干扰物少。在样品提取后增加冷冻试验步骤可以更有效去除油脂,在净化过程中对比了农残常用的净化

方法 QuEChERS 方法、普通固相萃取柱净化法、串接固相萃取柱净化等方法,研究发现串接固相萃取柱净化与传统几种净化方法相比,具有共提取干扰物少、回收率高、操作简单且更环保等优点。通过优化质谱采用选择离子扫描模式进行检测降低了检出限,提高了检测的灵敏对,为样品中农药残留的准确定性、定量提供了保证。

4 结 论

本研究结果表明大豆、花生及其粮油中 56 种农药残留的气相色谱/串联三重四级杆检测方法以乙腈为提取溶剂,样品经串接固相萃取柱净化,采用气相色谱/串联三重四级杆质谱仪检测。该方法净

化效果好,灵敏度高,精密度和准确度均满足方法学指标,并且操作简便、快捷、环保,适用于大豆、花生及其粮油类高油脂植物源性食品中农药残留的快速检测。

参考文献

[1] Morris B D, Schriener R B J. Development of an automated column solid-phase extraction cleanup of QuEChERS extracts using a zirconia-based sorbent, for pesticide residue analyses by LC-MS/MS [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2015, 63 (21): 5107-5119.

[2] Lehotay S J, Sapozhnikova Y, Han L, et al. Analysis of nitrosamines in cooked bacon by QuEChERS sample preparation and gas chromatography-tandem mass spectrometry with back flushing [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2015, 63 (47) 10341-10351.

[3] Wu G, Bao X X, Zhao S H, et al. Analysis of multi-pesticider esidues in the foods of animal origin by GC-MS coupled with accelerated solvent extraction and gel permeation chromatography cleanup [J]. Journal of Food Chemistry, 2011, 126: 646-654.

[4] Lu D S, Qiu X L, Feng C, et al. Simultaneous determination of 45 pesticides in fruit and vegetable using an improved QuEChERS method and on-line gel permeation chromatography-gas chromatography/mass spectrometer [J]. Journal of Chromatograph B,2012, 895: 17-24.

[5] Cunha S C, Lehotay S J, Mastovska K, et al. Evaluation of the QuEChERS sample preparation approach for the analysis of pesticide residues in olives [J]. Journal of Separation Science, 2007 (30): 620-632.

[6] Herrmann S S, Poulsen M E. Clean-up of cereal extracts for gas chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry pesticide residues analysis using primary secondary amine and C18 [J]. Journal of Chromatograph A, 2015,1423: 47-53.

[7] Koesukwiwat U, Lehotay S J, Mastovska K, et al. Extension of the QuEChERS method for pesticide residues in cereals to flax-seeds, peanuts, and doughs[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2010, 58: 5950-5958.

[8] 林涛,邵金良,刘兴勇,等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 41 种农药残留[J]. 色谱, 2015, 33 (3): 235-241. (Lin T, Shao J L, Liu X Y, et al. Determination of 41 pesticide residues in vegetables by QuEChERS-ultra performance liquid chromatographytandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2015, 33(3): 235-241.)

[9] 吴岩,姜冰,徐义刚,等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法同时测定果蔬中 16 种农药残留[J]. 色谱,2015,33(3):228-234. (Wu Y, Jiang B, Xu Y G, et al. Determination of 16 pesticide residues in fruits and vegetables by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography. 2015,33(3): 228-234.)

[10] 张爱芝,王全林,曹丽丽,等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联

质谱法测定蔬菜中 250 种农药残留[J]. 色谱,2016,34(2): 158-164. (Zhang A Z, Wang Q L, Cao L L, et al. Determination of 250 pesticide residues in vegetables using QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2016, 34(2): 158-164.)

[11] 许泓,林安清,古珑,等. 果蔬中 107 种残留农药的气相色谱-质谱检测方法[J]. 分析测试学报,2004,23(3): 34-38. (Xu H, Lin A Q, Gu L, et al. A Multiresidue method for the determination of 107 pesticides residues in fruits and vegetables by GC-MS [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2004, 23(3):34-38.)

[12] 崔淑华,李瑞娟,张晓梅,等. 液相色谱-串联质谱法测定果蔬中双三氟虫脒、四氯虫酰胺和氰虫酰胺残留[J]. 分析化学, 2017,45(4):545-552. (Cui S H,Li R J,Zhang X M,et a l. Determination of new bistrifluron,cyantraniliprole and SYP9080 residues in fruits and vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2017,45 (4): 545-552.)

[13] 伊雄海,时逸吟,赵善贞,等. 四极杆-飞行时间质谱法快速筛查食品中 182 种农药残留[J]. 色谱,2016,34(11): 1097-1105. (Yi X H, Shi Y Y, Zhao S Z, et al. Rapid screening of 182 pesticide residues in foods by gas chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2016, 34(11):1097-1105.)

[14] 彭兴,赵志远,康健,等. LC—TOF/MS 无标准品定性筛查水果蔬菜中 210 种农药残留[J]. 分析试验室, 2014, 33(3): 282-291. (Peng X, Zhao Z Y, Kang J, et al. Screening 210 pesticides without reference standards in fruits and vegetables by liquid chromatography coupled time-flight mass spectrometry [J]. Journal of Analysis Laboratory, 2014, 33(3): 282-291.)

[15] Sapozhnikova Y, Lehotay S J. Evaluation of different parameters in the extraction of incurred pesticides and environmental contaminants in fish [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2015, 63: 5163-5168.

[16] Baduel C, Mueller J F, Tsai H H, et al. Development of sample extraction and clean-up strategies for target and non-target analysis of environmental contaminants in biological matrices[J]. Journal of Chromatograph A, 2015, 1426: 33-47.

[17] Norli H R, Christiansen A, Deribe E. Application of QuEChERS method for extraction of selected persistent organic pollutants in fish tissue and analysis by gas chromatography mass spectrometry [J]. Journal of Chromatograph A, 2011, 1218:7234-7241.

[18] Frenich A G, Vidal J L M, Sicilia A D C, et al. Multiresidue analysis of organochlorine and organophosphorus pesticides in muscle of chicken, pork and lamb by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Journal of Analytica Chimica Acta, 2006, 558(1-2): 42-52.

[19] Li J H, Jessie M, Yelena S, et al. Evaluation of a recent product to remove lipids and other matrixco-extractives in the analysis of pesticide residues and environmental contaminants in foods[J]. Journal of Chromatograph A, 2016, 1449:17-29.