

分析测试新成果 (23 ~ 29)

滤过型萃取柱-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水果中 11 种农药残留

王子剑¹, 赵劲松¹, 郭晓宇¹, 李倩¹, 郑天驰¹, 商爱媛¹, 范赛²

(1. 北京市大兴区疾病预防控制中心, 北京 102600; 2. 北京市疾病预防控制中心, 北京 100013)

摘要: 建立了超高效液相色谱-串联质谱测定水果中杀虫剂、杀菌剂、除草剂等 11 种常见农药的方法。水果样品经乙腈提取, 提取液经滤过型萃取柱(*m*-PFC)净化, 正离子多反应模式(MRM)监测, 外标法定量。水果中 11 种农药的检出限为 1~3 $\mu\text{g/kg}$, 在 1.0~100.0 ng/mL 的范围内线性关系良好, 相关系数 r 不低于 0.996 9。在样品基质中分别添加 5、20、50 $\mu\text{g/kg}$ 的标准品进行加标回收试验, 11 种农药的平均回收率为 88.9%~110.1%, 相对标准偏差(RSD)为 2.7%~8.5% ($n=6$)。方法操作简单、灵敏度高, 能够准确测定水果中 11 种农药残留。

关键词: 农药残留; 滤过型萃取柱; 超高效液相色谱-串联质谱法; 水果

中图分类号: O657.63

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2023)01-0023-07

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2023.01.004

Simultaneous Determination of 11 Pesticide Residues in Fruits by Filtered Extraction Column-Ultra Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

WANG ZiJian¹, ZHAO Jingsong¹, GUO Xiaoyu¹, LI Qian¹, ZHENG Tianchi¹, SHANG Aiyuan¹, FAN Sai²

(1. Daxing Center for Disease Control and Prevention, Beijing 102600, China; 2. Beijing Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100013, China)

Abstract: A method for the determination of 11 common pesticides in fruits, such as pesticides, fungicides and herbicides, was set up using the ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). The fruit samples were extracted with acetonitrile, and the extracts were purified using a filtered extraction column (*m*-PFC), monitored by the positive ion multiple reaction mode (MRM), and quantified by the external standard method. The detection limits of 11 pesticides in fruits were 1~3 $\mu\text{g/kg}$, with good linearity in the range of 1.0~100.0 ng/mL , with the correlation coefficient r not less than 0.996 9. The standards of 5, 20 and 50 $\mu\text{g/kg}$ were added to the sample matrix for spiked recovery tests. The average recoveries rate of 11 pesticides were 88.9%~110.1%, and the relative standard deviation (RSD) were 2.7%~8.5% ($n=6$). The method is simple and sensitive, and can accurately determine 11 pesticide residues in fruits.

Key words: pesticide residues; *m*-PFC; UPLC-MS/MS; fruits

我国是水果生产和消费大国, 为提高水果产量与质量, 各种杀虫剂、杀菌剂、除草剂等农药已广泛

应用于水果种植中^[1-2]。农药的使用也导致了农药残留问题的出现。与 2019 版相比, 2021 年我国发布的

收稿日期: 2023-01-16; 修订日期: 2023-02-24.

作者简介: 王子剑(1987-), 男, 主管检验师, 研究方向为食品检测技术, E-mail: 398127430@qq.com

通信作者: 范赛(1982-), 男, 研究员, 《分析测试技术与仪器》青年编委, 研究方向为食品检测技术, E-mail: fansai@163.com.

《食品中农药最大残留限量》(GB2763—2021)中,食品中农药最大残留限量指标新增 2 985 项。其中,水果作为居民日常消费重点农产品的限量标准数量增长明显,增加了 615 项,占新增限量总数的 20.6%,占 GB2763—2021 食品限量总数的 24.5%^[3]。当前农药残留风险仍是食品安全最大隐患之一,受到人们广泛关注^[4]。

本试验依据国内水果种植中主要使用的农药种类,在查阅文献并总结历年食品污染及有害因素监测方案的基础上,选取了克百威(氨基甲酸酯类杀虫剂,应用广泛)、氟虫腈(苯基吡唑类杀虫剂,应用广泛)、硫环磷(有机磷杀虫剂,有代表性)、噻虫啉(新烟碱类杀虫剂,复杂基质中响应较低)、茚虫灵(酰胺类杀菌剂,回收率偏低)、啉菌环胺(啉啉类杀菌剂,有代表性)、腈菌唑(三唑类杀菌剂,有代表性)、氰草津(三嗪类除草剂,有代表性)、氟噻草胺(酰胺类除草剂,有代表性)、特丁津(三嗪类除草剂,有代表性)、噻吩磺隆(磺酰脲类除草剂,有代表性)等 4 种杀虫剂、3 种杀菌剂及 4 种除草剂。

已报道的水果中农药残留的检测方法主要有气相色谱法、高效液相色谱法、气相色谱-质谱联用法、液相色谱-质谱联用法等^[5-6]。净化的方法有固相萃取(SPE)^[7]、固相微萃取(SPME)^[8]和 QuEChERS(Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe)^[9-12]等。利用 SPE 法进行前处理时需经活化、上样、淋洗、洗脱等步骤,操作繁琐,且固相萃取柱是一次性消耗品,无法重复利用导致成本较高。SPME 法是在 SPE 法的基础上进行改良,其用到的萃取纤维可重复利用,不再是一次性消耗品。但由于 SPME 过程需要特殊的装置且仅可针对少数部分农药残留使用,虽然材料可以重复利用,但价格并不低,成本依然较高,导致目前在农残检测分析上并没有普遍使用 SPE。利用 QuEChERS 法进行前处理时需对样品进行反复涡旋震荡、离心、过滤等步骤,在处理大量样品时耗时耗力^[13]。

本试验前处理采用一种新型滤过型萃取柱(multiplug filtration clean-up, *m*-PFC)。该萃取柱将 QuEChERS 过程中的 *N*-丙基乙二胺(PSA)、硫酸镁等净化材料填充到萃取柱内的多壁碳纳米管上,通过反复抽拉注射器达到样品的多次净化^[14-15]。因多壁碳纳米管比表面积大,净化效果比传统 QuEChERS 好。样品经 *m*-PFC 后无需离心,节省了时间,提高了

效率。

目前暂无水果样品中经 *m*-PFC 技术前处理,结合超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)法检测茚虫灵、啉菌环胺等 11 种农药的文献报道。本试验选取了具有代表性的 4 种杀虫剂、3 种杀菌剂、4 种除草剂,建立了 *m*-PFC 技术结合 UPLC-MS/MS 法检测水果中茚虫灵、啉菌环胺等 11 种农药的方法。该方法具有使用溶剂少、前处理简单、灵敏度高、重现性好、回收率高等优点,可满足水果中多种杀虫剂、杀菌剂、除草剂同时快速检测的要求,具有一定的实际意义,为水果农药残留监管提供了必要的技术支持。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

超高效液相色谱-串联质谱(SCIEX, AB 5500 QTRAP® LC-MS/MS); 色谱柱 1(Waters, ACQUITY UPLC BEH C18 柱, 2.1 mm×100 mm, 1.7 μm); 色谱柱 2(Waters, ACQUITY UPLC HSS T3, 2.1 mm×100 mm, 1.8 μm); 超纯水机(Millipore, Milli-Q); PL402-L 型天平(瑞士 METTLER TOLEDO 公司, 感量为 0.1 mg); BD-400 匀浆机配陶瓷刀片(瑞士 Buchi 公司); 滤过型萃取柱(华仁健康, IC-QuE3150-CP 型)。

啉菌环胺、特丁津购自 CHEM SERVICE, 其余 9 种农药标准品均购自 Xstandard。甲醇(色谱纯)、乙腈(色谱纯)、丙酮(色谱纯)、甲酸(色谱纯)、NaCl(分析纯)、QuEChERS 萃取盐包购自 Dikma 公司。

1.2 样品前处理

1.2.1 样品制备

取水果可食用部分 1 kg 左右,用匀浆机匀浆后分成二份,一份待测,一份于-20℃冰箱中保存备检。

1.2.2 样品处理

准确称取匀浆后的样品 10 g(精确至 0.01 g),置于 50 mL 聚丙烯离心管中,加入 10 mL 乙腈、5 g NaCl,震荡涡旋 2 min, 10 000 r/min 离心 10 min (4℃)。采用 *m*-PFC 反复抽提 1 mL 左右上清液,将 *m*-PFC 连接 0.22 μm 滤膜过滤上清液,待测。

1.3 液相色谱条件

色谱柱: ACQUITY UPLC BEH C18 柱 (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm); 柱温: 40℃; 进样体积: 1 μL; 流速: 0.3 mL/min; 流动相: A 相, 0.1% 甲酸水溶液, B 相, 乙腈; 梯度洗脱条件如表 1 所列。

表 1 梯度洗脱条件

Table 1 Gradient elution conditions

时间/min	纯乙腈/%	0.1%甲酸水溶液/%
0.01	10.0	90.0
7.0	95.0	5.0
8.0	95.0	5.0
8.1	10.0	90.0
20.0	10.0	90.0

1.4 质谱条件

离子化方式: 电喷雾离子源(ESI+); 喷雾电压: +5.5 kV; 离子源温度: 600 ℃; 气帘气压强: 0.138 MPa; 雾化气压强: 0.103 MPa; 辅助加热气压强: 0 MPa; 检测方式: 多离子反应监测(MRM); 其它质谱条件如表 2 所列.

1.5 标准工作溶液的配制

准确称取或移取适量每种农药标准品于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇定容至 10 mL, 配制成质量浓度为 0.1 mg/mL 的储备液, 于-20 ℃ 避光保存. 一般选择与被测样品性质相同或相似的空白样品, 经前处理得到空白基质溶液. 前期预试验发现待测几种水果样品基质效应相近, 且待测水果大部分为葡萄样品, 故选择葡萄样品经 1.2 节步骤处理后作为空白基质溶液. 准确吸取相应体积标准储备液, 加入空白葡萄基质溶液 1 mL, 涡旋混匀, 配制 1.0、5.0、10.0、25.0、50.0、100.0 μg/L 系列混合标准工作溶液, 采用外标法定量.

2 结果与讨论

2.1 离子对的选择及优化

使用甲醇将标准储备液稀释至 100 ng/mL, 利用质谱针泵进样, 依次将 100 ng/mL 的 11 种农药标准品注入质谱, 分别采用正、负离子扫描模式对标准品进行扫描. 结果在正离子模式下, 11 种标准品均有较好响应. 在步进电压为 5 eV 的碰撞能量下分别对 11 种标准品进行扫描, 选取相对丰度较高且干扰较少的碎片离子作为特征子离子, 优化去簇电压(DP)和碰撞能量(CE), 优化后参数如表 2 所列.

2.2 色谱流动相的优化

在流动相的选择中, 比较了甲醇-水溶液、乙腈-水溶液、甲醇-0.1% 甲酸水溶液、乙腈-0.1% 甲酸水溶液在 ACQUITY UPLC BEH C18 柱(2.1 mm×100

表 2 目标化合物质谱参数

Table 2 MS parameters of target compounds

化合物	母离子/ (<i>m/z</i>)	子离子/ (<i>m/z</i>)	去簇电压 (DP)/V	碰撞能量 (CE)/V
萎锈灵	236.1	142.9*	70	21
		87.0	70	33
噁菌环胺	226.1	93.0	100	50
		108.1*	100	35
腈菌唑	289.1	70.0*	120	35
		125.0	120	49
克百威	222.1	165.0*	70	17
		123.1	70	29
氟虫腈	454.0	368.1*	50	33
		290.1	50	42
硫环磷	256.2	168.0*	51	31
		139.0	51	22
噻虫啉	253.1	126.1*	81	29
		99.1	81	57
氰草津	241.1	214.2*	86	27
		104.1	86	47
氟噻草胺	364.0	194.0*	70	16
		152.0	70	27
特丁津	230.1	174.1*	40	23
		104.1	40	41
噻吩磺隆	388.0	167.0	36	21
		205.0*	36	33

*: 定量离子对

mm, 1.7 μm)反相色谱柱的分离效果. 结果表明, 乙腈比甲醇的出峰时间快, 且流动相中加入少量甲酸可以促进萎锈灵等化合物的电离, 提高离子化效率并获得更好的峰形. 故确定流动相为乙腈-0.1% 甲酸水溶液.

2.3 色谱柱的选择

选择 ACQUITY UPLC HSS T3(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm)和 ACQUITY UPLC BEH C18(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)两种 waters 公司的色谱柱进行对比, 发现后者出峰快. 可能是由于前者极性较强, 对某些极性较强的化合物保留性也较强. 因此, 最终确定色谱柱采用 ACQUITY UPLC BEH C18(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm), 流动相为乙腈-0.1% 甲酸水溶液. 图 1 为 11 种农药标准品的 MRM 色谱图.

2.4 净化方式的选择

水果的主要成分是水、膳食纤维、矿物质、色素、维生素等,主要干扰物质可能是色素、糖类、水溶性维生素等. IC-QuE3150-CP 型萃取柱适用于含有大量色素及干扰物质的复杂基质样品的净化,因此选择此萃取柱. 将其与 Dikma 公司的 QuEChERS 萃取盐包(主要成分为 MgSO_4 、PSA)的加标回收率进行比较,结果发现:在 IC-QuE3150-CP 型萃取柱中,腈菌唑的回收率优于传统 QuEChERS 萃取柱,其余 10 种回收率无明显差别,结果如图 2 所示.

2.5 提取溶剂的选择

分别尝试了乙腈、甲醇、丙酮等溶剂的提取效果,提取后的上清液经 IC-QuE3150-CP 型萃取柱净化过 $0.22\ \mu\text{m}$ 滤膜后上机,得到提取回收率,结果如图 3 所示. 可发现使用乙腈提取时 11 种待测物均获得了较高的回收率,甲醇或丙酮提取效果均不如乙腈,这可能是由于甲醇极性较强,萃取时与水相不能分层,导致目标化合物不能完全萃取到有机相中^[16]. 而丙酮极性较弱,腈菌唑等极性较强的化合物不能完全萃取到有机相中^[6]. 乙腈作为提取溶剂时,由于目标化合物在其中都有较好的溶解性,并对样品基

质有较强的穿透力,且加入适量 NaCl 可与水相完全分层. 因此,确定乙腈为提取溶剂.

2.6 线性范围及检出限

在优化的条件下,对 1.5 项下配制的系列混合标准工作溶液进行上机测定. 以定量离子的色谱峰面积为纵坐标,待测组分浓度为横坐标绘制标准曲线. 取样量为 10 g,以 3 倍信噪比(S/N)确定检出限(LOD),结果如表 3 所列.

2.7 回收率及精密度

采用标准加入法,取空白葡萄样品,准确加入 11 种农药的混合标准溶液,制备加标水平分别为 5、20、50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品各 6 份,按上述优化条件下提取、净化并测定,计算平均回收率和精密度. 结果如表 4 所列.

2.8 样品分析

采用本文建立的方法对 2022 年北京市食品污染及有害因素监测方案送检的 100 件水果进行检测,在一份京白梨样品中检出萎锈灵,检出质量分数为 $3.05\ \mu\text{g}/\text{kg}$ [如图 4(a)所示],一份葡萄样品中检出克百威,检出质量分数为 $2.72\ \mu\text{g}/\text{kg}$ [如图 4(b)所示],二份草莓样品中检出克百威,检出质量分数

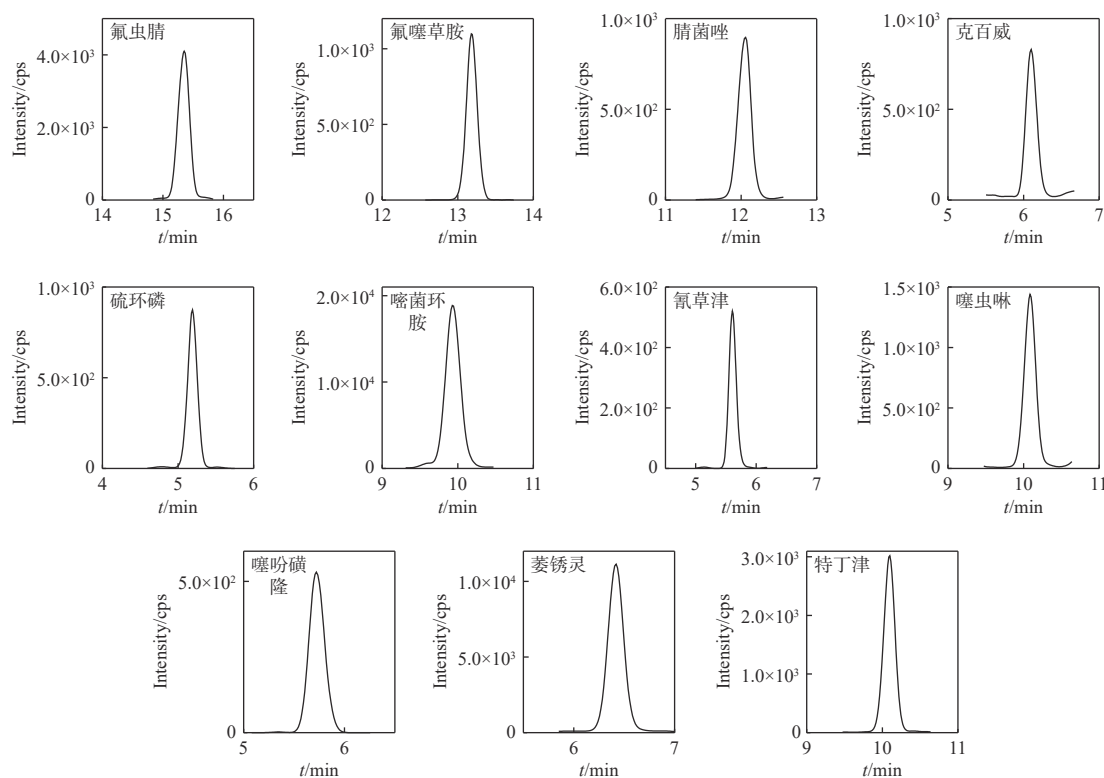


图 1 11 种农药标准品的 MRM 色谱图(10 ng/mL)

Fig. 1 MRM chromatograms of 11 pesticide standards (10 ng/mL)

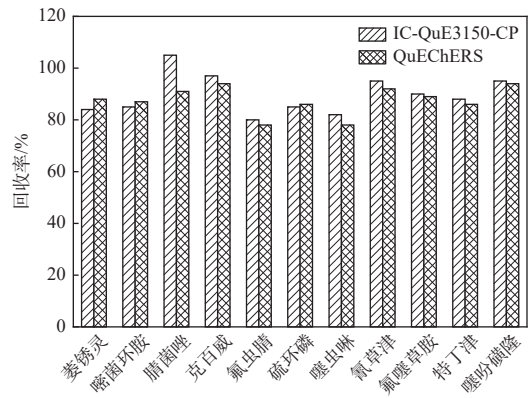


图 2 IC-QuE3150-CP 与 QuEChERS 在加标质量分数为 20 µg/kg 下的加标回收率对比

Fig. 2 Spiked recoveries of IC-QuE3150-CP and QuEChERS at adding mass fraction of 20 µg/kg

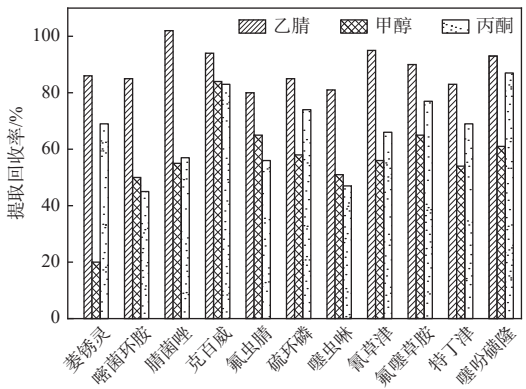


图 3 不同溶剂在加标质量分数为 20 µg/kg 下的提取效率对比

Fig. 3 Extraction efficiencies of different solvents at adding mass fraction of 20 µg/kg

表 3 11 种农药的线性方程、线性范围、相关系数及检出限

Table 3 Linear equation, linear range, correlation coefficient and detection limit of 11 pesticides

化合物	线性方程	线性范围/(µg/L)	相关系数(<i>r</i>)	检出限/(µg/kg)
萎锈灵	$y=2\,290.53x+266.06$	1.0~100.0	0.999 4	1
啉菌环胺	$y=2\,876.76x+101.30$	1.0~100.0	0.996 9	1
腈菌唑	$y=3\,278.41x+402.91$	1.0~100.0	0.999 5	1
克百威	$y=2\,926.46x+619.69$	1.0~100.0	0.998 4	1
氟虫腈	$y=1\,785.38x+321.71$	1.0~100.0	0.999 4	1
硫环磷	$y=2\,683.87x+353.99$	1.0~100.0	0.998 3	1
噻虫啉	$y=1\,966.98x+329.43$	1.0~100.0	0.998 9	1
氰草津	$y=1\,419.88x+235.12$	1.0~100.0	0.998 6	1
氟噻草胺	$y=1\,962.42x+312.87$	1.0~100.0	0.999 1	1
特丁津	$y=5\,098.76x-185.04$	1.0~100.0	0.999 6	1
噻吩磺隆	$y=1\,061.23x-159.69$	1.0~100.0	0.998 1	3

表 4 11 种农药回收率及精密度 (*n*=6)

Table 4 Recovery rate and precision of 11 pesticides (*n*=6)

化合物	5 µg/kg			20 µg/kg			50 µg/kg		
	测定质量分数/ (µg/kg)	回收率/%	RSD/%	测定质量分数/ (µg/kg)	回收率/%	RSD/%	测定质量分数/ (µg/kg)	回收率/%	RSD/%
萎锈灵	5.085	101.7	6.2	19.68	98.4	5.7	51.10	102.2	4.7
啉菌环胺	4.855	97.1	5.8	20.56	102.8	4.3	55.05	110.1	2.7
腈菌唑	4.525	90.5	8.3	19.42	97.1	7.1	51.35	102.7	4.9
克百威	4.760	95.2	7.5	20.70	103.5	4.4	54.05	108.1	3.9
氟虫腈	4.445	88.9	5.7	19.66	98.3	5.5	51.35	102.7	3.2
硫环磷	4.915	98.3	8.2	19.10	95.5	7.2	47.70	95.4	5.7
噻虫啉	4.790	95.8	8.2	19.42	97.1	4.3	50.45	100.9	3.7
氰草津	4.785	95.7	7.5	20.00	100.0	6.3	47.85	95.7	4.5
氟噻草胺	4.830	96.6	7.2	18.46	92.3	4.6	53.75	107.5	3.5
特丁津	4.835	96.7	7.7	19.14	95.7	6.2	52.35	104.7	4.0
噻吩磺隆	4.930	98.6	8.5	20.54	102.7	6.3	53.70	107.4	3.8

分别为 $9.81 \mu\text{g/kg}$ [如图 4 (c)所示]、 $14.8 \mu\text{g/kg}$ [如图 4(d)所示], 均未超 GB 2763—2021 中规定的最大残留限量. 其余 9 种农药均未检出.

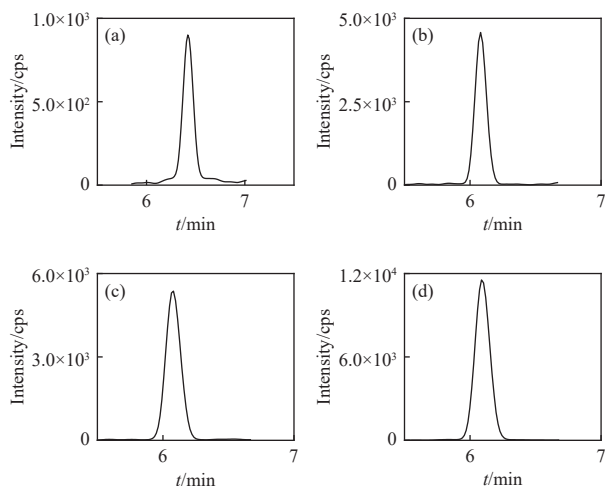


图 4 阳性样品谱图

(a) 阳性京白梨样品, (b) 阳性葡萄样品, (c) 阳性草莓样品一, (d) 阳性草莓样品二

Fig. 4 Positive sample spectrogram

3 结论

本文采用 *m*-PFC 结合 UPLC-MS/MS, 在缩短前处理时间的同时保证了检测结果的准确性, 实现了水果中农药多残留的快速筛查及定量检测, 为水果农药残留监管提供了必要的技术支持.

参考文献:

- [1] 中华人民共和国农业部. 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定: NY/T 761—2008[S]. 北京: 农业出版社, 2008. [Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Pesticide multiresidue screen methods for determination of organophosphorus pesticides, organochlorine pesticides, pyrethroid pesticides and carbamate pesticides in vegetables and fruits: NY/T 761—2008[S]. Beijing, Agricultural Press, 2008.]
- [2] 冯美艳. 常见蔬菜水果农药残留检测技术及质量安全管理[J]. 农业工程技术, 2022, 42(17): 93-94. [FENG Meiyen. Detection technology and quality safety management of pesticide residues in common vegetables and fruits[J]. Agricultural Engineering Technology, 2022, 42 (17): 93-94.]
- [3] 李富根, 廖先骏, 朴秀英, 等. 2021版食品中农药最大残留限量国家标准(GB 2763)解析[J]. 现代农药, 2021, 20(3): 7-12. [LI Fugen, LIAO Xianjun, PIAO Xiuying, et al. Analysis on the national food safety standard-maximum residue limits for pesticides in food in 2021[J]. Modern Agrochemicals, 2021, 20 (3): 7-12.]
- [4] 朱玉龙, 陈增龙, 张昭, 等. 我国农药残留监管与标准体系建设[J]. 植物保护, 2017, 43(2): 1-5. [ZHU Yulong, CHEN Zenglong, ZHANG Zhao, et al. Pesticide residue supervision and standard system construction in China[J]. Plant Protection, 2017, 43 (2): 1-5.]
- [5] 王维茜, 杜业刚, 陈玉浩. 水产品中农药残留国内外标准体系分析与检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(11): 3690-3696. [WANG Weiqian, DU Yegang, CHEN Yuhao. Analysis of domestic and foreign standard system and research progress of detection methods for pesticide residues in aquatic products[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13 (11): 3690-3696.]
- [6] 赵海玲, 邱宏萌, 雷琼, 等. QuEChERS-气相色谱-质谱法测定水果中多种农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2022, 32(13): 1544-1548. [ZHAO Hailing, QIU Hongmeng, LEI Qiong, et al. Determination of pesticide residues in fruits by QuEChERS-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2022, 32 (13): 1544-1548.]
- [7] 韩璐, 陈达伟, 吕冰, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速筛查茶叶中的多种农药残留[J]. 中国食品卫生杂志, 2015, 27(4): 386-393. [HAN Lu, CHEN Dawei, LV Bing, et al. Rapid screening of multi-residue pesticides in tea by UPLC-MS/MS[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2015, 27 (4): 386-393.]
- [8] 廖华勇, 徐碧珠. 固相微萃取在农药残留分析中的应用[J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 12(1): 122-127. [LIAO Huayong, XU Bizhu. Application of solid-phase microextraction in pesticide residue analysis[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2002, 12 (1): 122-127.]
- [9] 赵祥梅, 董英, 王和生. QuEChERS法在农产品农药残留物检测中的应用研究进展[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(5): 952-954. [ZHAO Xiangmei, DONG Ying, WANG Hesheng. Research progress on application of QuEChERS method in detection of pesticide residues in agricultural products[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2008, 18

- (5): 952-954.]
- [10] 陈茹, 黄柳霞, 叶日金, 等. QuEChERS-高效液相色谱-质谱/质谱法测定茶叶中的10种农药残留[J]. 质量与市场, 2022(S1): 64-67. [CHEN Ru, HUANG Liuxia, YE Rijin, et al. Determination of 10 pesticide residues in tea by QuEChERS- HPLC-MS/MS[J]. Quality & Market, 2022 (S1): 64-67.]
- [11] 韩璿烜, 罗芸, 叶恩里克·金恩斯, 等. 改良QuEChERS/超高效液相色谱-质谱联用技术快速筛查5类常见水果蔬菜中15种典型农药残留[J]. 食品科技, 2022, 47(5): 297-303. [HAN Jinxuan, LUO Yun, YEENLIKE. Jinensi, et al Rapid determination of 15 typical pesticide residues in 5 common fruits and vegetables by improved QuEChERS/UPLC-MS/MS[J]. Food Science and Technology, 2022, 47 (5): 297-303.]
- [12] 胡翠, 唐婧苗, 谢柏艳. 超高效液相色谱-串联质谱法测定水果中42种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(9): 3635-3641. [HU Cui, TANG Jingmiao, XIE Baiyan. Determination of 42 pesticides in fruits by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12 (9): 3635-3641.]
- [13] 李兴元, 高健, 邹广辉, 等. 关于果蔬农残检测前处理方法的探讨[J]. 食品安全导刊, 2022(5): 165-167. [LI Xingyuan, GAO Jian, ZOU Guanghui, et al. Discussion on pretreatment method of pesticide residue detection in fruits and vegetables[J]. China Food Safety Magazine, 2022 (5): 165-167.]
- [14] 李健潇, 李淑云, 周洋, 等. 滤过型萃取柱-超高效液相色谱-串联质谱法测定食用菌中15种农药[J]. 卫生研究, 2021, 50(4): 633-640. [LI Jianxiao, LI Shuyun, ZHOU Yang, et al. Detect 15 pesticides fungicide in edible fungi by multiplug filtration clean-up pretreatment technology with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Hygiene Research, 2021, 50 (4): 633-640.]
- [15] 任彩君, 梁馨文, 薛晓锋, 等. 滤过型净化柱结合HPLC-MS/MS测定蜂花粉中9种农药[J]. 农药, 2021, 60(11): 821-824, 828. [REN Caijun, LIANG Xinwen, XUE Xiaofeng, et al. Simultaneous determination of 9 pesticide residues in bee pollen using multiplug filtration cleanup coupled HPLC-MS/MS[J]. Agrochemicals, 2021, 60 (11): 821-824, 828.]
- [16] 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 Yan, JIANG Bing, XU Yigang, 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.]