

分散固相萃取—超高效液相色谱—串联质谱法 测定乳制品中 8 种杀虫剂

Determination of eight kinds of insecticides in dairy products by
dispersed solid phase extraction-ultra performance liquid
chromatography-tandem mass spectrometry

严婉盈¹ 何敏恒¹ 温 恒² 刘志鹏³ 余志聪¹

YAN Wan-ying¹ HE Min-heng¹ WEN Heng² LIU Zhi-peng³ YU Zhi-cong¹

(1. 广州检验检测认证集团有限公司, 广东 广州 511447; 2. 广州汇标检测技术中心,

广东 广州 510700; 3. 广东省科学院生物工程研究所, 广东 广州 510316)

(1. Guangzhou Inspection Testing and Certification Group Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong 511447, China;

2. Guangzhou Huibiao Testing Technology Center, Guangzhou, Guangdong 510670, China;

3. Institute of Bioengineering, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510316, China)

摘要:目的:快速测定乳制品(纯乳、发酵乳、乳粉)中 8 种杀虫剂残留量。方法:建立分散固相萃取—超高效液相色谱—串联质谱(UPLC-MS/MS)法,样品经乙腈—丙酮溶液($V_{\text{乙腈}}:V_{\text{丙酮}}=80:20$)超声提取,提取液使用吸附剂氟罗里硅土、*N*-丙基乙二胺和无水 MgSO_4 净化,净化后样液进入 UPLC-MS/MS 进行检测,在多反应检测扫描模式下进行定性和定量分析。结果:苯线磷、吡虫啉、多杀霉素、呋虫胺、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、灭多威、噻虫啉、杀线威 8 种杀虫剂在 2.00~100 $\mu\text{g/L}$ 的线性范围内相关系数(r)均大于 0.99,检出限为 0.010~0.30 $\mu\text{g/kg}$,回收率为 82.6%~97.5%,相对标准偏差(RSDs)为 1.2%~4.6%($n=6$)。结论:该方法简便快捷、灵敏度高、重现性好,适用于乳制品中杀虫剂的快速测定。

关键词:分散固相萃取;超高效液相色谱—串联质谱;乳制品;杀虫剂

Abstract: Objective: To detect eight kinds of insecticides in dairy products (pure milk, fermented milk, milk powder) rapidly.

Methods: A high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) method based on dispersive solid phase extraction pre-treatment technology was established. The samples were extracted with acetonitrile-acetone solution

($V_{\text{acetonitrile}}:V_{\text{acetone}}=80:20$) in ultrasonic way, and the extraction solution was purified by Florisil, primary secondary amine and anhydrous MgSO_4 . After purification, the samples were analyzed by HPLC-MS/MS qualitatively and quantitatively in multi reaction monitoring (MRM) mode. **Results:** The correlation coefficient (r) of fenamiphos, imidacloprid, spinosad, dinotefuran, emamectin benzoate, methomyl, thiacloprid and oxamyl in the linear range of 2.00~100 $\mu\text{g/L}$ was greater than 0.99, the limits of detection were 0.010~0.30 $\mu\text{g/kg}$, the recoveries of method were 82.6%~97.5%, and the relative standard deviations (RSDs) were 1.2%~4.6% ($n=6$). **Conclusion:** The method is simple, rapid, sensitive and reproducible. It is suitable for the rapid screening of insecticides in dairy products.

Keywords: dispersed solid phase extraction; UPLC-MS/MS; dairy products; insecticides

乳制品是一种营养丰富、均衡的食物,富含蛋白质、脂肪、多种糖类及维生素等,是人类理想的营养补充品。但有研究^[1]发现,乳制品中存在不同程度的农药残留,中国个别省份的牛奶中有机磷杀虫剂检出率达 70.59%。杀虫剂是畜牧业常用的农药类型之一,然而施用后杀虫剂可能在牛羊体内积累,导致乳制品中存在杀虫剂残留,危害食用者身体健康^[2-3]。目前中国对于乳制品中杀虫剂的限量要求和检测方法并不完善,现行农药残留限量标准 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中规定了生牛乳中 54 项杀虫剂的最大

基金项目:广州市市场监督管理局科技项目(编号:2022kj49)

作者简介:严婉盈,女,广州检验检测认证集团有限公司工程师,学士。

通信作者:何敏恒(1984—),男,广州检验检测认证集团有限公司高级工程师,硕士。E-mail: minheng.he@qq.com

收稿日期:2022-09-20 **改回日期:**2022-11-23

残留限量,其中有近50%的杀虫剂无适用乳制品基质的国家标准检测方法,为企业和检测机构对乳制品的安全检测带来困难,对政府的安全监管造成阻碍。目前市场上常用的杀虫剂按化学结构可分成有机磷类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类、有机氯类、新烟酰类、发酵抗生素类、双酰胺类等,其来源、作用机理、化学性质均存在较大差异,而关于乳制品杀虫剂检测的报道集中在拟除虫菊酯和有机氯类,且多为检测某一类或两类杀虫剂^[4]。乳制品作为高营养食品,基质复杂,准确定性定量其中的目标物有一定难度,建立一种适用多类型杀虫剂同时测定的快速筛查方法将对乳制品生产和安全监管具有重要意义。

目前杀虫剂检测的前处理技术主要包括固相萃取法^[5]、分散固相萃取法^[6]、液液萃取法^[7]、凝胶渗透法^[8]和低温冷冻除脂法^[9]等,其中分散固相萃取方法具有试剂消耗量少、快捷、高效的优点,目前较多应用在蔬菜水果基质中^[10-11],在生乳基质中的应用相对较少。而杀虫剂的检测技术主要有液相色谱法^[12]、液相色谱—串联质谱法^[13]、气相色谱法^[14]、气相色谱—串联质谱法^[15],其中液相色谱—串联质谱法具有快速、高效、专一性好的特点,被广泛用于农药残留量检测,能显著提高农药痕量检测的分析能力^[16-17]。研究针对常见的乳制品基质(纯乳、发酵乳、乳粉),拟选择8种目前无适用国家标准检测方法的杀虫剂作为研究对象,包括有机磷类的苯线磷,氨基甲酸酯类的灭多威和杀线威,新型烟酰类的吡虫啉、呋虫胺和噻虫啉,发酵抗生素类的多杀霉素和甲氨基阿维菌素苯甲酸盐,开发建立利用分散固相萃取净化的超高效液相色谱—串联质谱(UPLC-MS/MS)法,以期为后续开展乳制品中杀虫剂残留的风险监测提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

纯乳、发酵乳、乳粉:市售;

苯线磷、吡虫啉、多杀霉素、呋虫胺、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、灭多威、噻虫啉、杀线威标准品:100.0 mg/L,农业部环境保护科研监测所;

丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯:分析纯,广州化学试剂厂;

乙腈、甲醇、甲酸:色谱纯,德国默克公司;

氯化钠(NaCl)、无水硫酸镁(MgSO₄):分析纯,广州化学试剂厂;

佛罗里硅土(Florisil)、*N*-丙基乙二胺(PSA)、石墨化炭黑(GCB)、十八烷基键合硅胶(C₁₈):分析纯,广州太玮生物科技有限公司;

聚四氟乙烯(PTFE)微孔滤膜:0.22 μm,天津市津腾实验设备有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

液相色谱串联四级杆联用仪:LC-30AD/TRIPLE QUAD 4500型,美国AB SCIEX公司;

电子分析天平:ME2002E型,瑞士梅特勒公司;

涡旋振荡器:MS 3数显型,德国IKA公司;

超声波提取仪:KQ-118型,昆山舒美超声仪器有限公司;

高速离心机:3K15型,德国Sigma公司;

自动氮吹浓缩仪:MV64型,美国LabTech公司;

超纯水仪:Direct-Pure UP10型,上海乐枫生物科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理 称取样品(纯乳10 g,发酵乳5 g,乳粉2 g)于50 mL离心管中,加入约45℃的超纯水溶解混匀(纯乳不需加,发酵乳中加5 mL,乳粉中加8 mL),加入10 mL乙腈—丙酮溶液($V_{\text{乙腈}}:V_{\text{丙酮}}=80:20$),4 g无水MgSO₄和1 g NaCl,超声5 min后在5 500 r/min条件下离心5 min,吸取约5 mL上清液于15 mL离心管中,加入50 mg Florisil、100 mg PSA和400 mg无水MgSO₄分散固相萃取净化剂,涡旋混匀2 min,在5 500 r/min条件下离心5 min,吸取上清液过0.22 μm PTFE微孔滤膜,使用UPLC-MS/MS测定。同时做空白试验。

1.2.2 标准溶液配置 分别准确移取1.00 mL苯线磷、吡虫啉、多杀霉素、呋虫胺、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、灭多威、噻虫啉、杀线威的100.0 mg/L标准溶液于10 mL容量瓶中,用乙腈稀释定容,得到10.0 mg/L 8种杀虫剂的混合标准中间溶液。采用不含目标杀虫剂残留的阴性乳制品样品,按1.2.1步骤处理,所得溶液为空白基质提取液。分别移取2.00,10.00,40.0,50.0,100.0 μL混合标准中间溶液至5个10 mL容量瓶中,用上述空白基质提取液定容,得2.00,10.0,40.0,50.0,100 μg/L的基质标准工作液曲线,现配现用。

1.2.3 液相色谱条件 色谱柱为Phenomenex Kinetex Biphenyl(100 mm×3.0 mm,2.6 μm);柱温35℃;流动相A为0.1%甲酸水溶液,流动相B为乙腈溶液;梯度洗脱(洗脱程序:0 min,90% A,10% B;3.00 min,40% A,60% B;7.00 min,5% A,95% B;7.10 min,90% A,10% B;10.00 min,90% A,10% B);流速0.25 mL/min;进样量10 μL。

1.2.4 质谱条件 电离方式为电喷雾离子源正离子模式(ESI⁺);电喷雾电压5 500 V;离子源温度350℃;多反应监测模式(MRM)采集,8种农药的保留时间、离子对等参数见表1。

表 1 8 种杀虫剂的质谱参数[†]

Table 1 Mass spectrometric parameters of 8 kinds of insecticides

序号	目标物	保留时间/min	离子对	去簇电压/V	碰撞能/V
1	苯线磷	5.82	304.2/217.1 *	77	31
			304.2/202.0		45
2	吡虫啉	4.54	256.1/209.1 *	25	20
			256.1/175.1		27
3	多杀霉素	6.08	732.4/142.2 *	60	35
			732.4/98.1		90
4	呋虫胺	3.45	203.1/114.1 *	65	18
			203.1/129.0		35
5	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	6.44	886.5/158.1 *	50	70
			886.5/126.0		75
6	灭多威	3.97	163.0/106.0 *	38	13
			163.0/88.0		13
7	噻虫啉	4.96	253.1/126.1 *	81	29
			253.1/99.1		57
8	杀线威	3.82	237.1/72.0 *	43	25
			237.1/90.1		11

† * 定量离子对。

2 结果与分析

2.1 前处理条件优化

2.1.1 提取试剂的选择 杀虫剂的极性大多为中等极性或弱极性,利用有机物极性相似相溶的原理选择合适的提取试剂。试验比较了提取试剂乙腈、丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯对生乳中 8 种杀虫剂的提取效果,结果如图 1 所示。乙腈作为提取溶剂时,回收率为 78.1%~86.5%,符合试验回收率要求;丙酮作为提取剂时,目标物易溶于溶剂中,回收率更高,但乳制品中脂肪含量较高,脂肪在丙酮中溶解度高,导致提取液颜色偏黄,色谱图杂峰偏多;二氯甲烷作为提取剂时,乳化情况严重,试验的重现性差;乙酸乙酯作为提取剂时,8 种杀虫剂回收率整体较低,均低于 50%。而且乙腈适用于非极性或中等极性农药的提取,适合的农药极性范围比其他溶剂广,且提取出的脂类杂质较少,同时可快速沉淀蛋白^[18]。综合上述结果,试验继续尝试在乙腈中加入小比例的丙酮,进一步增强目标物在试剂中的回收率,比较 $V_{\text{乙腈}}:V_{\text{丙酮}}$ 分别为 90:10,80:20,70:30 时的提取情况,发现乙腈—丙酮溶液($V_{\text{乙腈}}:V_{\text{丙酮}}=80:20$)可获得最佳回收率,且样品提取液颜色接近无色,色谱图杂峰少,8 种杀虫剂的平均回收率为 82.3%~93.1%(见图 1)。最终选择乙腈—丙酮溶液($V_{\text{乙腈}}:V_{\text{丙酮}}=80:20$)作为提取试剂。

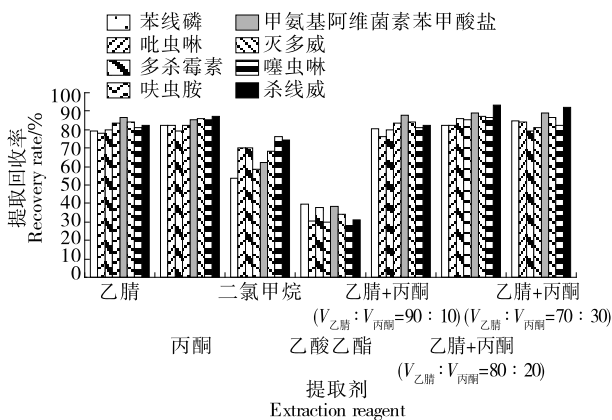


图 1 提取剂对 8 种杀虫剂回收率的影响

Figure 1 Effects of extraction reagent on recovery rate of eight kinds of insecticides ($n=6$)

2.1.2 提取时间的优化 试验采用超声方式提高提取目标物的效率,相比于机械振荡或高速匀浆,超声方式更易操作、耗时短、适合大批样品同时处理。在以 10 mL 乙腈—丙酮溶液($V_{\text{乙腈}}:V_{\text{丙酮}}=80:20$)为提取试剂的条件下,考察超声时间(2,5,10,20 min)对 8 种杀虫剂回收率的影响,结果(见图 2)表明,杀虫剂在超声处理 5~10 min 时回收率基本稳定,均在 80% 以上,当超声处理超过 10 min 后,个别杀虫剂回收率有降低趋势,分析是过长时间的超声处理对杀虫剂有降解作用^[19-20]。因此,5 min 为适宜的超声时间。

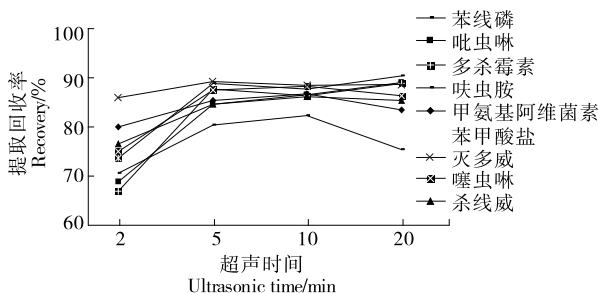


图 2 超声时间对 8 种杀虫剂回收率的影响

Figure 2 Effects of ultrasonic time on recovery of eight kinds of insecticides ($n=6$)

2.1.3 净化材料的确定 乳制品基质较复杂,需要净化其中大量的蛋白质、脂肪、磷脂等干扰物,试验采用分散固相萃取净化。分散固相萃取常用的吸附剂主要有 Florisil、PSA、GCB、 C_{18} 与无水 $MgSO_4$ 等。Florisil 能较好地吸附脂肪等杂质,是乳制品中使用最广泛的净化剂^[21]; PSA 主要吸附极性物质,包括糖、有机酸、脂肪酸、色素等;GCB 能吸附色素和类固醇杂质,但对平面结构农药有吸附作用,一般乳制品无明显色素干扰; C_{18} 可以去除提取液中的脂类、糖类亲脂型杂质,在乳制品基质中作用与 Florisil 相近;无水 $MgSO_4$ 的吸水能力强,能保证其他吸

附剂的净化效果。基于此,研究选择三因素四水平正交试验来优化确定 Florisil、PSA 与无水 MgSO_4 的最优水平。正交试验因素水平取值见表 2,试验设计及结果见表 3。由表 3 可知,PSA 的极差最大,其对净化效果影响最大;3 种吸附剂的最佳水平为 Florisil 50 mg、PSA 100 mg、无水 MgSO_4 400 mg。按照正交试验所得最优条件进行 3 次验证实验,测定其回收率分别为 89.5%,92.3%,91.2%,平均值为 91.0%,大于正交试验中任意一组的杀虫剂回收率,因此认为正交试验结果为净化材料的最优条件。

2.2 仪器条件优化

2.2.1 质谱条件优化 取 8 种杀虫剂混合标准溶液,以 20 $\mu\text{L}/\text{min}$ 的流速注入电喷雾离子源中,在正离子模式进

行全扫描,选择丰度比最强的离子作为检测离子,8 种目标物均能获得稳定高响应的 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 作为母离子,对母离子进行二级质谱扫描,选择丰度较高的两个碎片离子为定性、定量离子,并对各个离子对的质谱参数进行优化,使仪器的灵敏度、稳定性处于最佳状态,优化后参数见表 1。

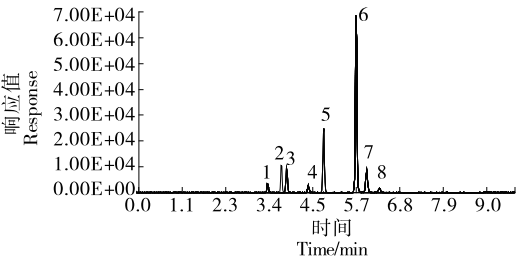
2.2.2 色谱条件优化 流动相的选择方面,乙腈体系洗脱能力中等,对杀虫剂的分离度好,流动相中加入酸有利于目标化合物形成稳定的 $[\text{M}+\text{H}]^+$,响应更稳定,因此选择乙腈/0.1%甲酸水溶液为流动相。进一步优化梯度洗脱程序及流速(如“1.2.3”所述),在 100 mm 的 Biphenyl 色谱柱上实现了 8 种杀虫剂的良好分离,峰形对称尖锐,信噪比高。图 3 为空白纯牛乳样品中添加 8 种杀虫剂的 MRM 色谱图。

表 2 正交试验因素水平表
Table 2 Factors and the levels of the orthogonal experiment

因素	A Florisil	B PSA	C 无水 MgSO_4
1	25	50	100
2	50	100	200
3	100	200	400
4	200	400	800

表 3 正交试验设计及结果
Table 3 Orthogonal test designs table

因素	A	B	C	回收率/%
1	1	1	1	75.1
2	1	2	2	84.2
3	1	3	3	83.1
4	1	4	4	80.1
5	2	1	2	79.9
6	2	2	1	85.1
7	2	3	4	87.3
8	2	4	3	86.9
9	3	1	3	73.0
10	3	2	4	82.8
11	3	3	1	77.8
12	3	4	2	79.3
13	4	1	4	66.1
14	4	2	3	82.2
15	4	3	2	79.1
16	4	4	1	85.3
K_1	80.6	73.5	80.8	
K_2	84.8	83.6	80.6	
K_3	78.2	81.8	81.3	
K_4	78.2	82.9	79.1	
R	6.6	10.1	2.2	



1. 呋虫胺 2. 杀线威 3. 灭多威 4. 吡虫啉 5. 噻虫啉 6. 苯线磷 7. 多杀霉素 8. 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐

图 3 空白纯牛乳样品中添加 8 种目标化合物的 MRM 色谱图

Figure 3 MRM chromatograms of a blank milk sample spiked with the eight analytes

2.3 方法学评价

2.3.1 线性方程、相关系数与方法检出限 在 2.00~200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的质量浓度范围内作苯线磷、吡虫啉、多杀霉素、呋虫胺、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、灭多威、噻虫啉、杀线威的标准曲线。最佳条件下,目标物峰面积与浓度呈良好线性关系。根据仪器信噪比及前处理过程相关参数可得出该方法测得各组分的检出限,见表 4。

2.3.2 回收率和精密度 在 10 g 纯乳、5 g 发酵乳、2 g 乳粉中准确加入一定量 10.0 mg/L 8 种杀虫剂的混合标准溶液,得 3 个添加水平的阳性样品(10,50,100 $\mu\text{g}/\text{kg}$),在 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱冷藏放置 12 h,按 1.2.1 步骤进行前处理,在最优条件下测定 8 种组分在 3 种基质中的平均回收率,测定结果见表 5。

2.3.3 基质效应的评价 在优化后的前处理条件下对阴性样品进行处理,按 1.2.2 配制基质混合标准工作溶液曲线,同时用纯试剂配制同浓度的纯试剂混合标准工作溶液曲线,依次进入 HPLC-MS/MS 检测。基质效应(ME)主要通过计算分析物在同浓度的加标空白基质提取液和纯溶剂标准溶液中的响应比值进行评价,计算公式如

表 4 8 种杀虫剂的线性方程、相关系数和检出限
Table 4 Linear equation, correlation coefficient and detection limit of 8 insecticides

分析物	线性方程	相关系数 (<i>r</i>)	检出限 LOD/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
苯线磷	$y=30\ 700x-6\ 380$	0.999 0	0.01
吡虫啉	$y=1\ 900x-6\ 600$	0.997 7	0.16
多杀霉素	$y=4\ 460x-137\ 000$	0.997 5	0.28
呋虫胺	$y=1\ 270x+987$	0.999 0	0.19
甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	$y=1\ 250x-4\ 430$	0.999 2	0.11
灭多威	$y=4\ 150x+187$	0.998 7	0.30
噻虫啉	$y=11\ 100x-16\ 900$	0.998 4	0.01
杀线威	$y=4\ 820x-2\ 620$	0.999 5	0.04

表 5 8 种杀虫剂的加标回收率和精密度值
Table 5 Spiked recovery and precision of 8 insecticides ($n=6$)

组分	本底值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	添加水平/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标回收 率/%	标准偏差 RSD/%
苯线磷	未检出	10	82.6	4.6
		50	89.6	3.2
		100	92.1	3.0
吡虫啉	未检出	10	86.2	3.9
		50	90.1	2.6
		100	94.5	1.3
多杀霉素	未检出	10	86.5	4.5
		50	92.3	3.3
		100	95.6	3.2
呋虫胺	未检出	10	90.5	3.6
		50	95.6	2.1
		100	96.2	2.8
甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	未检出	10	90.2	4.6
		50	93.6	3.3
		100	97.5	3.2
灭多威	未检出	10	92.5	2.6
		50	96.6	1.3
		100	96.8	1.2
噻虫啉	未检出	10	84.6	3.6
		50	89.9	2.5
		100	90.6	2.9
杀线威	未检出	10	89.5	4.4
		50	92.3	1.5
		100	93.6	2.7

式(1)所示。当 $ME>50\%$ 为强基质效应; $20\% \sim 50\%$ 为中等基质效应; $0 \sim 20\%$ 为弱基质效应。结果表明,在试验条件下,8 种杀虫剂的基质效应在 $8\% \sim 17\%$, 基质效应较弱,影响较小。

$$M_E = (B/A - 1) \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

M_E ——基质效应, %;

B ——基质标准曲线斜率;

A ——纯溶剂标准曲线斜率。

2.4 实际样品的测定

采用研究建立的方法对市售的 10 份纯牛乳、10 份酸牛乳、5 份羊乳粉、5 份牛乳粉样品进行检测,各样品中均未检出苯线磷、吡虫啉、多杀霉素、呋虫胺、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、灭多威、噻虫啉和杀线威 8 种杀虫剂残留。

3 结论

研究建立了分散固相萃取—超高效液相色谱—串联质谱法(HPLC-MS)测定乳制品(纯乳、发酵乳、乳粉)中苯线磷、吡虫啉、多杀霉素、呋虫胺、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、灭多威、噻虫啉和杀线威 8 种杀虫剂残留量的方法,该方法具有经济简便、灵敏度高、重现性好的优势,准确度和精密度均达到农药残留检测的要求,适用于乳制品中杀虫剂农药残留的快速确认和准确定量分析。

参考文献

[1] 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): 3 273-3 279.
WU Y S, SUN D D, LI J G, et al. Survey on multiple pesticides residues in cow feed[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(11): 3 273-3 279.

[2] KARAMI-MOHAJERI S, ABDOLLAHI M. Toxic influence of organophosphate, carbamate, and organochlorine pesticides on cellular metabolism of lipids, proteins, and carbohydrates: A systematic review[J]. Hum Exp Toxicol, 2011, 30(9): 1 119-1 140.

[3] ZAGANAS I, KAPETANAKI S, MASTORODEMOS V, et al. Linking pesticide exposure and dementia: What is the evidence[J]. Toxicology, 2013, 307: 3-11.

[4] 宁方尧. 全自动凝胶渗透色谱法净化—气相色谱—串联质谱法测定茄果类蔬菜中 7 种有机磷类杀虫剂残留量[J]. 理化检验: 化学分册, 2021, 57(5): 476-480.
NING F R. Determination of 7 organophosphorus pesticide residues in solanaceous vegetables by gc-ms/ms after purification with automatic GPC[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2021, 57(5): 476-480.

[5] FEDRIZZI G, ALTAFINI A, ARMORINI S, et al. LC-MS/MS Analysis of five neonicotinoid pesticides in sheep and cow milk samples collected in jordan valley[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2019, 102(3): 347-352.

- [6] LY T K, HO T D, BEHRA P, et al. Determination of 400 pesticide residues in green tea leaves by UPLC-MS/MS and GC-MS/MS combined with QuEChERS extraction and mixed-mode SPE clean-up method[J]. Food Chem, 2020, 326: 126928.
- [7] CHOI J M, ZHENG W J, ABD E A, et al. Residue analysis of tebufenozide and indoxacarb in chicken muscle, milk, egg and aquatic animal products using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Biomed Chromatogr, 2019, 33(7): e4522.
- [8] 刘杰, 杨春亮, 查玉兵, 等. 凝胶渗透色谱净化—高效液相色谱法同时检测葡萄中多菌灵和啉菌灵残留[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(23): 12 554-12 555, 12 558.
- LIU J, YANG C L, CHA Y B, et al. Determination of carbendazim and thiabendazole residues in grape by HPLC with gel permeation chromatography purification [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2010, 38(23): 12 554-12 555, 12 558.
- [9] TRIPATHY V, SHARMA K K, YADAV R, et al. Development, validation of QuEChERS-based method for simultaneous determination of multiclass pesticide residue in milk, and evaluation of the matrix effect[J]. J Environ Sci Health B, 2019, 54(5): 394-406.
- [10] 毕军, 任君, 赵云峰, 等. QuEChERS-冷冻诱导液液萃取/液相色谱—高分辨质谱法测定蔬菜水果中77种农药残留[J]. 分析测试学报, 2021, 40(9): 1 318-1 327.
- BI J, REN J, ZHAO Y F, et al. Determination of 77 pesticide residues in vegetables and fruits by liquid chromatography-high resolution mass spectrometry coupled with QuEChERS and cold induced liquid-liquid extraction [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2021, 40(9): 1 318-1 327.
- [11] 卫星华, 王琳帆, 李卓, 等. QuEChERS结合高效液相色谱—串联质谱法同时检测蔬菜水果中10种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(19): 7 622-7 628.
- WEI X H, WANG L F, LI Z, et al. Simultaneous determination of 10 kinds of pesticide residues in vegetables and fruit by QuEChERS combined with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021, 12(19): 7 622-7 628.
- [12] 黄霞, 刘芳, 聂立, 等. 高效液相色谱法测定牛奶中速灭威、克百威、异丙威农药残留[J]. 中国酿造, 2017, 36(1): 168-170.
- HUANG X, LIU F, NIE L, et al. Determination of metolcarb, carbofuran and isoprocarb contents in milk by HPLC[J]. China Brewing, 2017, 36(1): 168-170.
- [13] 冯军军, 姜海云, 王静, 等. QuEChERS-高效液相色谱—串联质谱法同时测定豆芽中40种植物生长调节剂、杀菌剂、杀虫剂和抗生素类药物残留[J]. 色谱, 2022, 40(9): 843-853.
- FENG J J, JIANG H Y, WANG J, et al. Simultaneous determination of 40 plant growth regulators, fungicides, insecticides, and antibiotics in bean sprouts by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(9): 843-853.
- [14] 邓小娟, 李文斌, 晋立川, 等. QuEChERS-气相色谱法测定牛奶中24种有机氯及菊酯类农药残留[J]. 食品科学, 2016, 37(18): 141-145.
- DENG X J, LI W B, JIN L C, et al. Determination of 24 organochlorine and pyrethroid pesticide residues in milk by modified QuEChERS method and gas chromatography[J]. Food Science, 2016, 37(18): 141-145.
- [15] 姚清华, 李捷, 林虬, 等. QuEChERS-气相色谱—串联质谱法同时测定银耳中17种杀虫剂残留[J]. 分析科学学报, 2021, 37(2): 211-216.
- YAO Q H, LI J, LIN Q, et al. Determination of seventeen insecticide residues in tremella fuciformis berk by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Science, 2021, 37(2): 211-216.
- [16] JUNG H N, PARK D H, YOO K H, et al. Simultaneous quantification of 12 veterinary drug residues in fishery products using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Chem, 2021, 348: 129105.
- [17] SU M, CHENG Y, ZHANG C, et al. Determination of the levels of tryptophan and 12 metabolites in milk by liquid chromatography-tandem mass spectrometry with the QuEChERS method[J]. J Dairy Sci, 2020, 103(11): 9 851-9 859.
- [18] 王敬, 张海超, 陈敏娜, 等. QuEChERS/气相色谱—串联质谱法测定乳制品中232种农药残留[J]. 分析测试学报, 2021, 40(9): 1 293-1 302.
- WANG J, ZHANG H C, CHEN M N, et al. Determination of 232 pesticide residues in dairy products by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2021, 40(9): 1 293-1 302.
- [19] 朱进, 朱昌平, 王斌, 等. 超声降解有机磷农药的研究进展与比较分析[J]. 声学技术, 2013, 32(6): 481-485.
- ZHU J, ZHU C P, WANG B, et al. Research progress and comparative analysis of ultrasonic degradation of organophosphorus pesticide[J]. Technical Acoustics, 2013, 32(6): 481-485.
- [20] 曾思予. 超声波联合铁碳微电解处理农药生产污水试验研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2021: 28-31.
- ZENG S Y. Experimental study on treatment of pesticidewastewater by ultrasonic wave and iron carbon micro electrolysis[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2021: 28-31.
- [21] KANG H S, KIM M, KIM E J, et al. Determination of 66 pesticide residues in livestock products using QuEChERS and GC-MS/MS[J]. Food Sci Biotechnol, 2020, 29(11): 1 573-1 586.