

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2024.80800

快速滤过型净化法结合超高效液相色谱串联质谱法测定动物源性食品中四唑虫酰胺残留

袁列江^{1,2} 王 秀^{1,2} 李 政^{1,2} 朱 礼^{1,2,3} 邓 航^{1,2}

(1. 湖南省产商品质量检验研究院, 湖南 长沙 410007; 2. 食品安全监测与预警湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410111; 3. 岳阳市检验检测中心, 湖南 岳阳 410042)

摘要: [目的] 建立一种准确、快速测定动物源性食品中四唑虫酰胺残留量的分析方法。[方法] 样品经乙腈提取, 氯化钠和无水硫酸镁盐析分层, 上层经 m-PFC 净化, 高效液相色谱质谱联用仪测定, 外标法定量。[结果] 四唑虫酰胺在 0.001~0.150 mg/L 范围内线性良好, 相关系数均 >0.999 , 定量限为 0.002 mg/kg; 以猪肉、牛肉、羊肉、鸡肉、猪肝、牛肝、羊肝、鸡肝、鸡蛋、牛奶阴性样品为基质, 四唑虫酰胺的平均加标回收率为 90.0%~108.0%, 相对标准偏差为 1.10%~4.89%。[结论] 该方法适用于动物源性食品中四唑虫酰胺的定量分析。

关键词: 四唑虫酰胺; 快速滤过型净化; UPLC-MS/MS; 动物源性食品

Determination of tetraniliprole residues in animal derived foods by multi-plug filtration cleanup combined with HPLC-MS/MS

YUAN Liejiang^{1,2} WANG Xiu^{1,2} LI Zheng^{1,2} ZHU Li^{1,2,3} DENG Hang^{1,2}

(1. Hunan Provincial Institute of Product and Goods Quality Inspection, Changsha, Hunan 410007, China;
2. Hunan Provincial Key Laboratory of Food Safety Monitoring and Early Warning, Changsha, Hunan 410111, China;
3. Yueyang Inspection and Testing Center, Yueyang, Hunan 410042, China)

Abstract: [Objective] This study aimed to develop a rapid and efficient method for quantifying tetraniliprole residues in animal-derived foods by combining multi-plug filtration cleanup (m-PFC) with high-performance liquid chromatography-mass spectrometry (HPLC-MS). [Methods] Samples were extracted with acetonitrile, followed by salting out using sodium chloride and anhydrous magnesium sulfate. The extracts were purified via m-PFC and analyzed using HPLC-MS with external standard calibration. [Results] The method demonstrated a strong linear correlation between tetraniliprole concentration and response values over a range of 0.001 to 0.150 mg/L, with a coefficient of determination (R^2) exceeding 0.999. The limit of quantification (LOQ) was 0.002 mg/kg. Average recovery rates ranged from 90.0% to 108.0%, with relative standard deviations between 1.10% and 4.89%, validated across a variety of matrices, including pork, beef, mutton, chicken, pork liver, beef liver, mutton liver, chicken liver, eggs and milk. [Conclusion] The proposed method is rapid, straightforward, high sensitivity, and suitable for quantitative determination of tetraniliprole residues in animal-derived food.

Keywords: tetraniliprole; multi-plug filtration cleanup (m-PFC); HPLC-MS/MS; animal derived foods

四唑虫酰胺是一种新型杀虫剂, 通过对害虫鱼尼丁受体的胃毒作用, 使其体内钙离子持续无限释放, 导致害虫肌肉持续收缩, 并出现麻痹、嗜睡、呕吐、脱粪等症状, 进而死亡^[1-2]。四唑虫酰胺可对水稻、果蔬等多种作物上的鳞翅目、鞘翅目、双翅目害虫有效防治, 且该药剂

可使用在作物的生长土壤、种子、叶面上^[3]。四唑虫酰胺在高效作用于靶标动物的同时, 对非靶标生物如水生无脊椎动物和蜜蜂等具有较高风险^[2,4], 且会通过食物链富集进入人体, 具有一定的健康风险。加拿大卫生部的 PMRL2020-01 号通知以及美国环保署 2020-03624 号公告

基金项目: 湖南省自然科学基金项目 (编号: 2022JJ90032)

通信作者: 朱礼 (1983—), 女, 岳阳市检验检测中心高级工程师, 硕士。E-mail: 251866823@qq.com

收稿日期: 2024-07-12 改回日期: 2024-10-08

和 2022-26994 号条例,制定了四唑虫酰胺在部分食品中的最大残留限量。张静等^[5-7]对四唑虫酰胺制剂纯度进行了测定。Lim 等^[8]通过乙腈提取,硅胶柱净化,液相色谱—串联质谱检测,建立了农产品中四唑虫酰胺残留量的测定方法;Li 等^[9]采用乙腈提取,QuEChERS 方法净化,液相色谱—串联质谱检测,建立了大米及其相应生长环境中四唑虫酰胺残留量测定的方法。而四唑虫酰胺在动物源性食品中的检测尚未见报道。

农药残留检测常用的前处理方法主要有固相萃取^[10]、液液萃取^[11]、QuEChER 等^[12]。滤过型净化技术(multi-plug filtration cleanup, m-PFC)是农药残留分析领域比较前沿的前处理技术,是将 QuEChERs 方法中的吸附剂装填至固相萃取柱内制备成无需活化、淋洗,直接按压过滤的固相净化小柱,与 QuEChERs 方法相比,其更加简便、快速、灵敏^[13]。该技术已被应用于果蔬、茶叶、海产品等食品中多种农药残留的检测^[14-18],但未见应用于动物源性食品中四唑虫酰胺残留检测。研究拟以动物源性食品为研究对象,通过乙腈溶液提取,m-PFC 净化,外标法定量,并优化色谱柱、流动相体系、提取条件及净化条件,建立一种快速滤过型结合高效液相色谱—串联质谱测定动物源性食品中四唑虫酰胺残留的分析方法,为建立快速、准确测定动物源性食品中四唑虫酰胺残留量的分析方法提供依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

四唑虫酰胺标准品:纯度 98.1%,天津阿尔塔科技有限公司;

氯化钠、乙酸铵、无水硫酸镁:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

乙腈:色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司;

动物源性样品:市售。

1.2 仪器与设备

高效液相色谱质谱仪:TSQ Uitra 型,美国 Thermo 公司;

高速冷冻离心机:AIIEGRA64R 型,美国 Beckman Coulter 公司;

涡旋混匀器:Tolboys 型,美国 Henry Troemner LLC 公司;

CQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱:100 mm×2.1 mm, 1.7 μm, 美国 Waters 公司;

Hypersil Gold C₁₈ 色谱柱:100 mm×2.1 mm, 3 μm, 美国 Thermo 公司;

Agilent Venusil MP C₁₈ 色谱柱:100 mm×2.1 mm, 3 μm, 美国 Agilent 公司;

Clean-up LPAS 多功能净化柱:200 mg, 6 mL, 北京科德诺思技术有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 标准溶液配制 准确称取适量四唑虫酰胺标准品,乙腈定容,配制 1.0 g/L 的标准储备液,于-20℃保存备用。准确移取 0.1 mL 标准储备液于 10 mL 容量瓶,乙腈定容,配制 10 mg/L 的标准中间液,4℃冷藏备用。准确移取 1.0 mL 标准中间液于 10 mL 容量瓶,乙腈定容,配制 1.0 mg/L 标准工作液,4℃冷藏备用。准确移取适量标准工作液,以空白基质溶液稀释,配制成 0.001, 0.002, 0.005, 0.010, 0.020, 0.050, 0.100, 0.150 mg/L 系列标曲溶液,现配现用。

1.3.2 样品制备

(1) 畜禽及其肝脏类样品:取可食部分约 200 g,切碎后经研磨仪搅碎混匀成肉糜,用塑料容器封装,于-20℃保存。

(2) 鸡蛋:取 10 枚去壳后充分混匀,用塑料容器封装,于 0~4℃保存。

(3) 牛奶:取 200 g 充分混匀,用塑料容器封装,于 0~4℃保存。

1.3.3 样品提取 称取 5 g 样品于 50 mL 离心管,加入 5 mL 水(畜禽类、鸡蛋),涡旋混匀,加入 20 mL 乙腈溶液,涡旋 1 min,超声处理 15 min,加入 1 g 氯化钠、2 g 无水硫酸镁,涡旋 1 min,4℃、8 000 r/min 离心 5 min,待净化。

1.3.4 样品净化 移取 2 mL 样品提取液于 Clean-up LPAS 多功能净化柱(含 0.22 μm 滤膜)上端,缓慢推动注射杆,控制流出速度 1 滴/s,收集流出液,待检测分析。

1.3.5 仪器参数

(1) 液相色谱参数:色谱柱为 Agilent Venusil MP C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 3 μm);柱温 30℃;流速 0.4 mL/min;进样体积 2 μL;流动相 A 为纯水,流动相 B 为甲醇。梯度洗脱程序见表 1。

表 1 四唑虫酰胺梯度洗脱程序

时间/min	流速/(mL·min ⁻¹)	流动相 A/%	流动相 B/%
0.00	0.40	90	10
1.00	0.40	50	50
3.50	0.40	5	95
4.00	0.40	5	95
4.01	0.40	90	10
5.00	0.40	90	10

(2) 质谱参数:电喷雾离子源;负离子模式;多重反应监测扫描;毛细管温度 325℃;蒸发温度 300℃;鞘气流量 9.45 L/min;辅助气流量 12.1 L/min;喷雾电压 2 800 V;质谱参数见表 2。

表 2 四唑虫酰胺质谱参数[†]

Table 2 Mass spectrum parameters of tetraniliprole			
母离子	子离子	碰撞电压/V	去簇电压/V
543	137.04*	16.75	163
543	274.06	9.71	163

[†] *表示定量离子。

1.4 数据分析

运用 Masshunter 数据处理系统进行图谱采集及数据定量分析,利用 Origin 2019 绘图,统计学分析采用 SPSS 软件 24.0,并进行 $P<0.05$ 的方差分析,以衡量数据的显著性差异。

2 结果与分析

2.1 色谱条件优化

2.1.1 色谱柱选择 比较 Venusil MP C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 3 μm)、ACQUITY UPLC BEH C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) 和 Hypersil Gold C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 3 μm) 3 种不同的 C₁₈ 色谱柱对四唑虫酰胺的响应情况以及分离效果。由图 1 可知,在相同的流动相体系下,不同 C₁₈ 色谱柱的保留时间存在差异,而 Venusil MP C₁₈ 和 Hypersil Gold C₁₈ 色谱柱的响应强度优于 ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱,但 Venusil MP C₁₈ 色谱柱的峰形较 Hypersil Gold C₁₈ 色谱柱和 ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱的更加对称尖细,峰宽更小,且不存在 Hypersil Gold C₁₈ 色谱柱和 ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱上的拖尾现象。因此,选择 Venusil MP C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 3 μm) 色谱柱进行四唑虫酰胺残留分析。

2.1.2 流动相体系优化 对比相同质量浓度的四唑虫酰胺在水、5 mmol/L 甲酸铵、0.1% 甲酸水、甲醇和乙腈 5 种常见的流动相体系下的色谱峰分离效果和响应情况。由图 2 可知,四唑虫酰胺在甲醇和乙腈作为有机相的两种流动相体系下保留时间存在差异,而两种有机相体系下的峰形均对称尖细,无拖尾现象。但甲醇作为有机相的流动相体系对四唑虫酰胺的响应强度优于乙腈,其中以甲醇—水流动相体系的响应效果最佳。鉴于峰形和响应强度,选择甲醇—水体系作为检测四唑虫酰胺的流动相体系。

2.2 提取条件优化

2.2.1 提取试剂 考察乙腈、甲醇、乙酸乙酯 3 种极性溶剂对四唑虫酰胺的提取效果,以四唑虫酰胺回收率作为评价指标,并探究不同体积分数(1%,2%)的甲酸添加量对四唑虫酰胺回收率的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可知,与甲醇和乙酸乙酯相比,乙腈对四唑虫酰胺的提取效果最佳,回收率可达 84.4%,这是因为动物源性样品的成

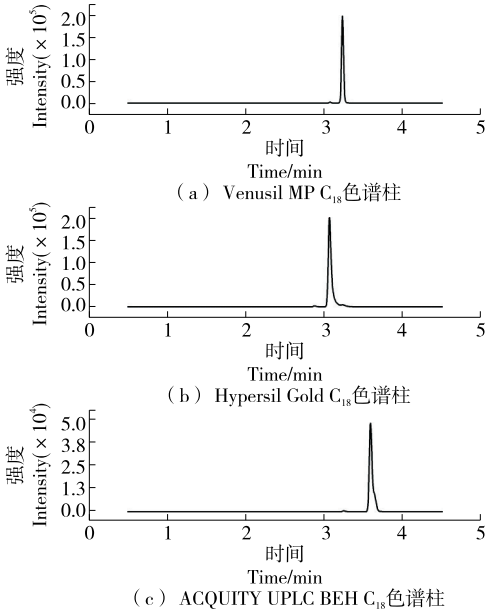


图 1 不同色谱柱下四唑虫酰胺的总离子流图
Figure 1 Total ion chromatograms of tetraniliprole on different chromatographic columns

分主要为脂肪、蛋白质、水分等,乙腈的极性强于甲醇和乙酸乙酯,可以减少脂肪和蛋白质的提取,且对不同极性物质具有较强的提取效果。分别在乙腈、甲醇和乙酸乙酯中添加不同体积分数的甲酸,随着甲酸体积分数的增加,3 种极性试剂对四唑虫酰胺的提取效果均有所降低,未添加甲酸的极性溶剂的提取效果最佳,说明四唑虫酰胺对酸度变化敏感,甲酸的添加使得杂质溶出,影响了有机溶剂对四唑虫酰胺的提取效果。故选择未添加甲酸的乙腈作为四唑虫酰胺的提取溶剂。

2.2.2 乙腈体积 探究不同体积的乙腈对四唑虫酰胺提取效果的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可知,随着乙腈体积的增加,四唑虫酰胺的提取回收率逐渐上升,当乙腈体积为 20 mL 时,四唑虫酰胺的提取效果最佳,回收率可达 85.5%,继续增加乙腈体积,提取效果无显著变化,说明四唑虫酰胺从基质中充分溶出。故选择乙腈体积为 20 mL。

2.2.3 提取时间 超声波提取是利用超声波在样品中的机械作用、空化效应和热效应,将四唑虫酰胺从基质中提取出来。由图 5 可知,随着超声提取时间的延长,四唑虫酰胺回收率逐渐增加,提取效果越来越好,当超声时间延长至 15 min 时,四唑虫酰胺平均回收率为 86.8%,且提取效果趋于稳定,说明超声辅助处理使得四唑虫酰胺充分溶出。因此,选择超声提取时间为 15 min。

2.3 净化条件优化

研究采用的样品为动物源性食品,含有丰富的蛋白质

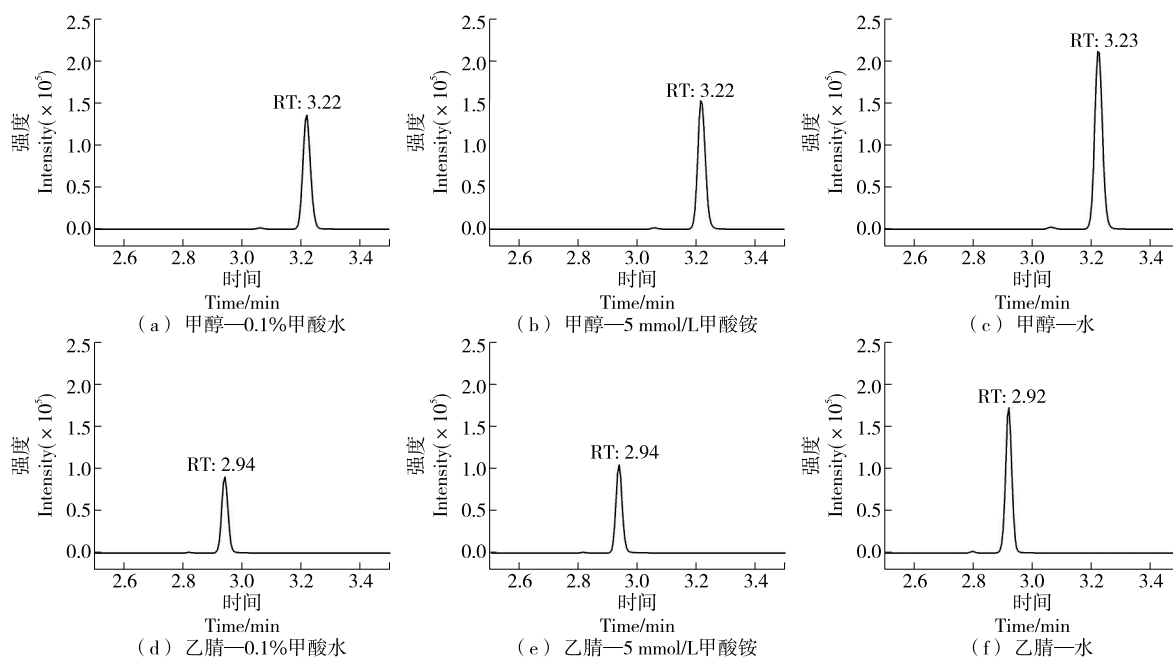


图2 不同流动相下四唑虫酰胺的提取离子流图

Figure 2 Elective ion flow diagram of tetraniliprole in different mobile phase systems

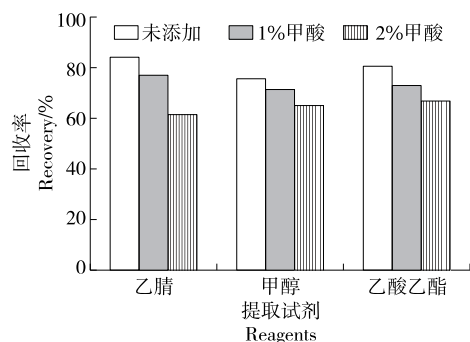


图3 提取试剂对四唑虫酰胺回收率的影响

Figure 3 Effects of reagents on tetraniliprole recovery

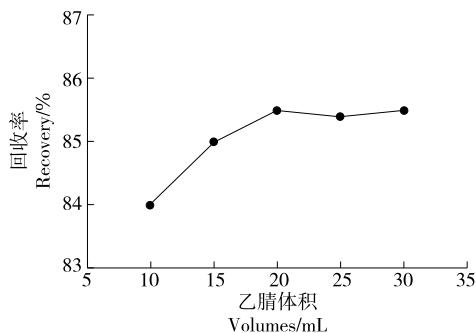


图4 乙腈体积对四唑虫酰胺回收率的影响

Figure 4 Effects of acetonitrile volumes on tetraniliprole recovery

和脂类,为了减少非目标组分的干扰,需对样品提取液进一步净化。选择mPFC、Prime HLB、PLS、C₁₈、PSA、HLB

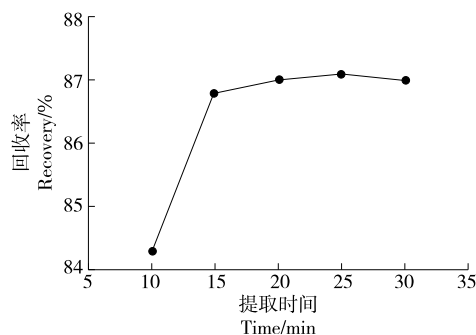


图5 超声提取时间对四唑虫酰胺回收率的影响

Figure 5 Effects of ultrasonic time on tetraniliprole recovery

6种净化方式进行试验,结果如图6所示。由图6可知,6种净化方式的平均回收率均在87.0%以上,尤以mPFC的平均回收率最高,可达98.2%,净化效果最佳,且mPFC无需离心、淋洗、浓缩等程序,更加简便、快速、高效。故选择mPFC作为动物源性食品中四唑虫酰胺的净化方式。

2.4 基质效应评价

通过基质匹配标准工作曲线斜率和纯溶剂的标准工作曲线斜率计算基质效应(ME)。ME>0,为基质增强效应,ME<0,为基质抑制效应。若|ME|<10%,基质效应对分析结果的影响可忽略;若10%≤|ME|<20%,基质效应表现较弱;若20%≤|ME|<50%,表现出较强基质效应;若|ME|≥50%,表现出强基质效应,需进行校准^[19-21]。由图7可知,所有动物源性样本均表现出基质增强效应,且牛奶和鸡蛋的|ME|分别为0.84%,2.29%,均<10%,表明

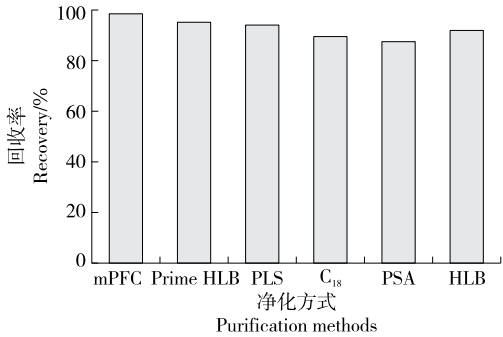


图6 净化方式对四唑虫酰胺回收率的影响

Figure 6 Effects of purification methods on tetranilprole recovery

基质效应的干扰性较低,可忽略其影响。其他8种动物源性食品的[ME]为10.0%~17.0%,具有较弱的基质干扰,为了降低其影响,实现四唑虫酰胺的准确定量检测,采用基质匹配标准曲线外标法进行定量检测。

2.5 方法学评价

2.5.1 标准曲线与定量限 分别选取10种阴性样品,配

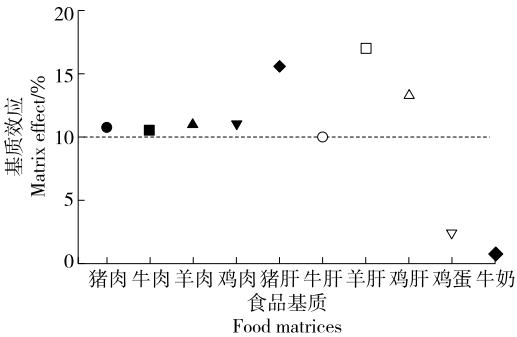


图7 食品基质中四唑虫酰胺的基质效应

Figure 7 Matrix effect of tetranilprole in various matrices

制空白基质溶液。以四唑虫酰胺质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标进行线性拟合,得出线性关系及相关系数(R^2)(表3)。由表3可知,在0.001~0.150 mg/L质量浓度范围内,四唑虫酰胺浓度具有良好的线性关系, R^2 均>0.999。采用空白试样进行加标回收,以最低添加浓度($S/N \geq 10$)作为定量限(LOQ),结果表明,四唑虫酰胺的LOQ为0.002 mg/kg。

表3 食品基质中四唑虫酰胺的标准曲线、定量限

Table 3 Standard curve and limit of quantification of tetranilprole in various matrices

基质	线性方程	线性范围/(mg·L ⁻¹)	R ²	定量限(S/N≥10)/(mg·kg ⁻¹)
猪肉	Y=10 675.8X-1 288.41	0.001~0.150	0.999 5	0.002
牛肉	Y=11 827.1X-5.757 44	0.001~0.150	0.999 8	0.002
羊肉	Y=11 806.9X-2 813.1	0.001~0.150	0.999 6	0.002
鸡肉	Y=11 865.2X-2 213.17	0.001~0.150	0.999 6	0.002
猪肝	Y=11 842.8X-2 327.99	0.001~0.150	0.999 5	0.002
牛肝	Y=12 342.0X-3 276.16	0.001~0.150	0.999 7	0.002
羊肝	Y=11 744.6X-3 641.58	0.001~0.150	0.999 3	0.002
鸡肝	Y=12 490.5X-1 606.99	0.001~0.150	0.999 8	0.002
鸡蛋	Y=12 111.5X-1 118.6	0.001~0.150	0.999 5	0.002
牛奶	Y=10 920.3X-461.341	0.001~0.150	0.999 8	0.002

2.5.2 回收率和精密度 选取10种阴性样品进行加标回收试验,分别以LOQ、10LOQ、100LOQ为加标水平进行6次平行试验,结果(表4)表明,四唑虫酰胺在动物源性食品中的平均加标回收率为90.0%~108.0%,相对标准偏差(RSD)为1.10%~4.89%,表明所建立的方法准确可靠,且加标回收率和精密度满足GB/T 27404—2008的要求。

2.6 实际样品的检测

采用试验建立的方法对市售的50份畜禽肉及内脏类、牛奶、鸡蛋样品进行四唑虫酰胺残留分析,均未检出四唑虫酰胺。一方面是由于新型杀虫剂四唑虫酰胺于

2021年在国内新登记上市,在湖南省各地区还未大规模应用;另一方面,四唑虫酰胺目前主要应用于田间作物,需要通过食物链富集进入动物源性食品。

3 结论

研究优化了四唑虫酰胺的提取条件和净化条件,建立了快速滤过型净化结合高效液相色谱—串联质谱测定动物源性食品中四唑虫酰胺的分析方法。该方法实现了动物源性食品基质中四唑虫酰胺的高效提取净化,并通过基质效应评价建立了不同基质标准曲线,其相关系数均>0.999,在0.001~0.150 mg/L线性范围内,动物源性食

表4 食品基质中四唑虫酰胺的加标回收率和相对标准偏差

Table 4 Recovery rate and relative standard deviation of tetraniliprole in various matrices ($n=6$)

基质	添加量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	测定平均值/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	平均回 收率/%	相对标准偏 差(RSD)/%
猪肉	0.002	0.001 98	99.0	2.04
	0.020	0.019 70	98.5	4.81
	0.200	0.196 00	98.0	2.78
牛肉	0.002	0.002 07	104.0	4.89
	0.020	0.018 00	90.0	3.93
	0.200	0.190 00	95.0	4.48
羊肉	0.002	0.001 99	99.5	2.20
	0.020	0.018 10	90.5	2.34
	0.200	0.197 00	98.5	2.48
鸡肉	0.002	0.002 03	102.0	4.55
	0.020	0.018 30	91.5	4.88
	0.200	0.197 00	98.5	1.56
猪肝	0.002	0.002 16	108.0	4.57
	0.020	0.019 10	95.5	2.10
	0.200	0.200 00	100.0	1.10
牛肝	0.002	0.002 15	108.0	4.75
	0.020	0.018 10	90.5	2.14
	0.200	0.180 00	90.0	3.89
羊肝	0.002	0.002 14	107.0	3.07
	0.020	0.018 80	94.0	4.28
	0.200	0.202 00	101.0	2.90
鸡肝	0.002	0.001 93	96.5	3.34
	0.020	0.019 20	96.0	4.24
	0.200	0.206 00	103.0	3.54
鸡蛋	0.002	0.002 01	101.0	3.81
	0.020	0.018 60	93.0	4.82
	0.200	0.203 00	102.0	2.91
牛奶	0.002	0.002 11	106.0	4.26
	0.020	0.018 10	90.5	3.31
	0.200	0.202 00	101.0	3.38

品中四唑虫酰胺的平均加标回收率为90.0%~108.0%,相对标准偏差为1.10%~4.89%。该方法具有前处理过程简便快速、净化效果好、线性良好、灵敏度高等优点。后续将针对食品基质中其他双酰胺类杀虫剂多残留的高通量分析作进一步研究。

参考文献

- [1] 杨吉春, 吴岍, 王秀丽. 2014年公开的新农药品种[J]. 农药, 2015, 54(3): 215-216, 226.

- YANG J C, WU Q, WANG X L. New pesticide varieties opened in 2014[J]. Pesticide, 2015, 54(3): 215-216, 226.
- [2] 徐勋鹏. 杀虫剂四唑虫酰胺的合成[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2023.
- XU X P. Synthesis of insecticide tetraniliprole[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2023.
- [3] 盛祝波, 汪杰, 裴鸿艳, 等. 新型杀虫剂四唑虫酰胺[J]. 农药, 2021, 60(1): 52-56, 60.
- SHENG Z B, WANG J, PEI H Y, et al. New insecticide tetraniliprole[J]. Pesticide, 2021, 60(1): 52-56, 60.
- [4] 池艳艳, 林少源, 陈炳旭, 等. 四唑虫酰胺对草地贪夜蛾的毒力评价及田间防效[J]. 中国农学通报, 2023, 39(7): 111-115.
- CHI Y Y, LIN S Y, CEHN B X, et al. Toxicity evaluation and field control effect of tetrazolamide on Armyworm of grassland [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2023, 39(7): 111-115.
- [5] 张静, 武鹏, 陈立萍, 等. 四唑虫酰胺种子处理悬浮剂高效液相色谱分析方法研究[J]. 农药科学与管理, 2017, 38(5): 48-51.
- ZHANG J, WU P, CHEN L P, et al. Study on HPLC method of tetrazolamide seed treatment suspension[J]. Pesticide Science and Management, 2017, 38(5): 48-51.
- [6] 李卫, 张月, 贾浩然, 等. 18%四唑虫酰胺悬浮剂高效液相色谱分析方法[J]. 现代农药, 2019, 18(4): 32-34.
- LI W, ZHANG Y, JIA H R, et al. Method for analysis of 18% tetrazolamide suspension by high performance liquid chromatography[J]. Modern Pesticide, 2019, 18(4): 32-34.
- [7] 李卫, 张月, 贾浩然, 等. 18%四唑虫酰胺悬浮剂高效液相色谱串联质谱的分析方法[J]. 农药, 2019, 58(5): 344-346.
- LI W, ZHANG Y, JIA H R, et al. Method for analysis of 18% tetrazolamide suspension by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Pesticide, 2019, 58(5): 344-346.
- [8] LIM S H, DO J A, PARK S M, et al. Development of the analytical method for insecticide tolfenpyrad determination in agricultural commodities using LC-MS/MS[J]. The Korean Journal of Pesticide Science, 2018, 22(2): 143-152.
- [9] LI W, ZHANG Y, JIA H R, et al. Residue analysis of tetraniliprole in rice and related environmental samples by HPLC/MS[J]. Microchemical Journal, 2019, 150: 104168.
- [10] 谢思敏, 古懿巧, 顾利红, 等. mPFC-QuEChERS 净化联合 UPLC-MS/MS法快速测定3种根茎类中药材中16种真菌毒素[J]. 分析测试学报, 2024, 43(7): 1 003-1 010.
- XIE S M, GU S Q, GU L H, et al. The mPFC-QuEChERS purification combined with UPLC-MS/MS method was used for the rapid determination of 16 mycotoxins in 3 rhizome Chinese medicinal materials[J]. Journal of Analysis and Testing, 2024, 43(7): 1 003-1 010.
- [11] 马金晶, 金玉娥, 周婧娴. HPLC-MS/MS结合液液萃取法检测尿样中22种新烟碱类农药及其代谢物的研究[J]. 分析测试学报, 2024, 43(8): 1 257-1 264.
- MA J J, JIN Y E, ZHOU J X. Determination of 22

- neonicotinoids and their metabolites in urine samples by HPLC-MS/MS combined with liquid-liquid extraction[J]. Journal of Analysis and Testing, 2024, 43(8): 1 257-1 264.
- [12] 黄柳芳. 食品中农药残留检测的样品前处理技术研究[J]. 食品安全导刊, 2023(6): 142-144.
- HUANG L F. Study on sample pretreatment technology for detection of pesticide residues in food[J]. Food Safety Guide, 2023(6): 142-144.
- [13] 万娜, 潘永波, 梁晓涵, 等. 快速滤过型净化结合超高效液相色谱—串联质谱法同时测定鸡蛋中 38 种杀菌剂类农药残留[J]. 食品工业科技, 2023, 44(17): 324-333.
- WAN N, PAN Y B, LIANG X H, et al. Rapid filtration purification combined with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the simultaneous determination of 38 fungicide pesticide residues in eggs[J]. Food Industry Science and Technology, 2023, 44(17): 324-333.
- [14] 刘松南, 田旭, 高晶, 等. 快速滤过型净化结合液相色谱—质谱联用法测定茶叶中特丁硫磷及其 5 种代谢产物[J]. 食品科学, 2022, 43(4): 284-290.
- LIU S N, TIAN X, GAO J, et al. Determination of tert-butylthiophosphorus and its 5 metabolites in tea by rapid filtration purification combined with liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Food Science, 2022, 43(4): 284-290.
- [15] 孟志娟, 黄云霞, 邸鹏月, 等. 快速滤过型净化法结合气相色谱—四极杆—飞行时间质谱同时筛查果蔬中 234 种农药残留[J]. 食品科学, 2020, 41(16): 272-285.
- MENG Z J, HUANG Y X, DI P Y, et al. The rapid filtration purification method combined with gas chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry was used to screen 234 pesticide residues in fruits and vegetables[J]. Food Science, 2020, 41(16): 272-285.
- [16] 潘永波, 万娜, 王承业, 等. 快速滤过型净化结合液相色谱—质谱联用法测定海产品中 19 种磺胺类药物残留[J]. 食品工业科技, 2023, 44(7): 320-328.
- PAN Y B, WAN N, WANG C Y, et al. Determination of 19 sulfonamides residues in seafood by rapid filtration purification combined with liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Food Industry Science and Technology, 2023, 44(7): 320-328.
- [17] 王小乔, 李坚, 许晓辉, 等. 超滤型高脂基质净化柱结合超高效液相色谱—三重四极杆液质联用法测定鱼肉中 7 种镇静剂[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(24): 267-274.
- WANG X Q, LI J, XU X H, et al. Determination of seven kinds of sedative in fish by MPFC-QuEChERS combined with UPLC-MS/MS[J]. Food and Fermentation Industry, 2023, 49(24): 267-274.
- [18] 王献礼, 饶钦雄, 张其才, 等. 快速滤过型净化结合超高效液相色谱—串联质谱法测定中华绒螯蟹中 14 种全氟烷基化合物[J]. 色谱, 2023, 41(12): 1 095-1 105.
- WANG X L, RAO Q X, ZAHNG Q C, et al. Determination of 14 perfluoroalkyl compounds in Chinese mitten crab by multi-plug filtration cleanup coupled with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chromatography, 2023, 41(12): 1 095-1 105.
- [19] KITTLAUS S, SCHIMANKE J, KEMPE G, et al. Assessment of sample cleanup and matrix effects in the pesticide residue analysis of foods using postcolumn infusion in liquid chromatography - tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1 218(46): 8 399-8 410.
- [20] 贺敏, 景子伟, 贾春虹, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法检测番茄和甘蓝中溴虫氟苯双酰胺的残留[J]. 农药, 2019, 58(4): 279-281, 284.
- HE M, JING Z J, JIA C H, et al. Simultaneous determination of broflanilide residues in tomato and cabbage by UPLC-MS/MS[J]. Pesticide, 2019, 58(4): 279-281, 284.
- [21] 李占彬, 赵丽君, 黄永桥, 等. MPFC-QuEChERS 结合超高效液相色谱串联质谱法快速测定铁皮石斛中 56 种农药残留[J]. 食品与机械, 2023, 39(7): 48-55, 84.
- LI Z B, ZHAO L J, HUANG Y Q, et al. Rapid determination of 56 pesticide residues in *Dendrobium officinale* by MPFC-QuEChERS method combined with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food & Machinery, 2023, 39(7): 48-55, 84.