

基于 QuEChERS 的 UHPLC-MS/MS 同时检测鸡蛋中 19 种农药残留量

Simultaneous determination of 19 kinds of pesticide residues in eggs by UHPLC-MS/MS based on QuEChERS

黄小波

刘维平

HUANG Xiao-bo LIU Wei-ping

(长沙环境保护职业技术学院, 湖南 长沙 410004)

(Changsha Environmental Protection Vocational and Technical College, Changsha, Hunan 410004, China)

摘要:目的:构建一种同时、快速、高效的检测鸡蛋中多种农残方法。方法:将 QuEChERS 与 UHPLC-MS/MS 结合用于鸡蛋中 19 种农药残留量的检测。结果:所建方法的检出限(LOD)和定量限(LOQ)分别为 (0.39 ± 0.66) , $(1.28 \pm 2.17) \mu\text{g}/\text{kg}$;加标回收率为 $79.25\% \sim 102.14\%$, 相对标准偏差均值(RSD)为 $9.34\% \sim 16.72\%$;除恶唑菌酮外,鸡蛋中其余 18 种农药的线性相关系数接近 0.999。所测鸡蛋中鸡蛋中 19 种农残检出总频率为 2.82%,农残问题主要涉及辛硫磷和毒死蜱,其检出频率分别为 22%, 15%, 浓度范围分别为 $2.08 \sim 729.74, 0.81 \sim 46.89 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。结论:所建方法准确可靠,符合相关检测要求;湖北省境内鸡蛋中农残检出频次低、安全隐患较小。

关键词:QuEChERS;鸡蛋;农药残留;超高效液相色谱—串联质谱

Abstract: Objective: The aim is to establish a rapid, efficient and simultaneous detection method for various pesticide residues in eggs. **Methods:** QuEChERS combined with UHPLC-MS/MS was successfully used to detect 19 kinds of pesticide residues in eggs. **Results:** The limit of detection (LOD) and quantification (LOQ) of this method were (0.39 ± 0.66) and $(1.28 \pm 2.17) \mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. The recoveries of standard pesticides and relative standard deviations ranged from 79.25% to 102.14% and from 9.34% to 16.72% , respectively. Except for famoxadone, the correlation coefficients of linear equations for all pesticides were close to 0.999. The total frequency of 19 kinds of pesticides detected in eggs was 2.82% and the detection frequency of chlorpyrifos and phoxim were 22% and 15%, which maybe the potential safety issue for eggs. The quantity of them ranged from $2.08 \sim$

$729.74 \mu\text{g}/\text{kg}$ and $0.81 \sim 46.89 \mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. **Conclusion:** The proposed method is accurate, reliable, and meets the requirements for testing pesticides in eggs. The detection frequency of pesticides in eggs in Hubei province is low, indicating a low safety risk.

Keywords: QuEChERS; chicken eggs; pesticide residues; UHPLC-MS/MS

中国是禽蛋生产和消费大国,产量约占全世界 40%,连续多年位居世界第一;其中,鸡蛋产量占禽蛋总量的 70%以上^[1]。鸡蛋富含蛋白质、脂质、维生素等多种营养要素、且价格低廉、易于获得,是人类饮食的重要组成部分^[2-3]。然而,鸡蛋中检出有机类农药或除草剂的情况时有发生^[3-4]。长期食用农残超标的鸡蛋,可诱发多种慢性疾病甚至癌症,严重影响了禽蛋食用安全^[5]。

目前,关于有机磷、硫、氯类农药残留的检测方法主要集中于气相色谱、液相色谱^[6-7]以及气相色谱—质谱联用和液相色谱—质谱联用等^[8-9]。但是,这些方法常需消耗大量昂贵试剂和(固相萃取)耗材,样品前处理步骤繁琐,且效果不尽如人意^[10]。有研究^[11]表明,采用氯化钠盐析辅助乙腈提取农残,结合无水硫酸镁吸附脱水、乙二胺基-N-丙基(PSA)除杂的 QuEChERS 技术,成功地实现了食品基质中农残的简便、高效提取。

近年来,QuEChERS 结合色谱—质谱已被广泛应用于农副产品中农残的检测,如茶油中有机磷类^[10]、柑桔中毒死蜱、吡虫啉和残杀威^[11]、高硫蔬菜中 16 种氨基甲酸酯类等农药残留量检测^[12]。郑容等^[13]曾采用 QuEChERS-气相色谱—质谱联用(GC-MS)同时测定了鸡蛋中 19 种有机氯及菊酯农药残留;王琼妹等^[14]建立了基于 QuEChERS 前处理结合 GC-MS、多反应监测(Multiple Reaction Monitoring,MRM)扫描同时鉴定鸡蛋

基金项目:湖南省自然科学基金科教联合项目(编号:2017JJ5060)

作者简介:黄小波(1972—),男,长沙环境保护职业技术学院高级工程师,硕士。E-mail:444815857@qq.com

收稿日期:2021-07-10

中 48 种农药残留。而有关 QuEChERS 结合液相色谱—质谱联用(HPLC-MS)检测鸡蛋中农药残留的研究尚未见报道。

试验拟构建基于 QuEChERS-UHPLC-MS/MS 同时多反应监测(MRM)检测鸡蛋中 19 种有机磷、硫、氯类农药残留的检测方法,并进一步运用该方法对湖北省不同地区鸡蛋样品进行检测,以期提供一种快速、高效的禽蛋农残检测方法。

1 材料和方法

1.1 材料与试剂

杀虫或除草剂(杀虫单、吡虫啉、苯线磷亚砷、安硫磷、氯虫酰胺、乙拌磷砒、烯酰吗啉、螺旋藻胺、伏虫脲、异菌脲、异稻瘟净、氯芬磷、恶唑菌酮、吡啶磷、辛硫磷、茚虫威、毒死蜱、丙硫磷)标准品:纯度 95%,德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司;

鸡蛋样品:随机购于湖北武汉(10 批次)、鄂州(12 批次)、孝感(8 批次)、荆门(13 批次)、荆州(8 批次)、黄冈(22 批次)等地区的零售市场;

乙腈、甲醇和醋酸铵:色谱纯,美国 Tedia 公司;

超纯水:美国 Millipore 超纯水仪制备;

乙酸:色谱纯,德国 CNW 公司;

甲酸:色谱纯,美国 Scientific 公司;

MgSO₄、NaCl 等:分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

超高效液相色谱仪:1200 SL 型,配备 SB-Aq 色谱柱(100 mm × 3.0 mm × 1.8 μm),美国安捷伦科技有限公司;

三重四级杆串联质谱仪:6460 型,美国安捷伦科技有限公司;

电子天平:XS205DU 型,梅特勒—托利多国际贸易(上海)有限公司;

氮吹仪:N-ECAP45 型,美国 Organomation 公司;

涡旋混合器:SK-1 型,江苏金坛市医疗仪器厂。

1.3 方法

1.3.1 标准溶液配制

(1) 农残标准储备液:准确称取一定量农残标准品,用乙腈溶解并定容至 100 mL,配制成浓度约为 1 g/L 标准储备液,−20 °C 避光保存。

(2) 农残标准工作液配制:准确吸取一定体积 1 g/L 农残标准储备液至 10 mL 容量瓶中,利用乙腈适当稀释,制备含有 10 mg/L 每种农药或除草剂的标准工作溶液,并在 −20 °C 下避光保存。

1.3.2 样品制备(提取和净化) 准确称取 5.00 g 充分混匀的鸡蛋样品至 50 mL 具塞离心管;随后加入 4 mL 去离子水,旋涡混匀 1 min,再加入 10 mL(含 1%乙酸)乙腈溶

液,磁力搅拌 20 min 混匀。加入 4 g MgSO₄和 1 g NaCl,密封旋涡震荡 1 min;4 °C 下,5 000 r/min 离心 5 min。准确吸取 400 μL 上清液(乙腈层)于 2 mL 离心管中,同时加入 5 mmol/L 醋酸铵溶液(含 0.1%甲酸)200 μL,混匀,过 0.2 μm 微孔滤膜,备用待测。

1.3.3 UHPLC-MS/MS 参数

(1) 色谱条件:柱温 40 °C;进样量 10 μL;流量 0.25 mL/min;流动相 A:甲醇溶液,流动相 B:5 mmol/L 醋酸铵溶液(含 0.1%甲酸);梯度洗脱程序:0~3 min 采用 5% A 进行洗脱,3~5 min 线性增至 95%,并维持 2 min;7~10 min 线性降低至 5% A;最后,重新平衡 8 min,总运行时间 18 min。

(2) 质谱条件:电喷雾离子源正离子(ESI⁺)模式;气体温度 300 °C;气体流速 7 L/min;离子气压 275.8 kPa;去溶剂温度 300 °C;保护气体流速 10 L/min;毛细管电压 3 000 V;离子喷嘴电压 500 V;驻留时间 20 ms;多反应监测模式,其他质谱参数见表 1^[15]。

1.3.4 检出限和定量限测定 为消除(或减少)基质效应对检测结果所造成的影响或干扰,将空白样品经提取和纯化(净化)所得的溶液,作为混合标准溶液的溶剂。用基质溶液将农药标样配置成 2.5, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0 μg/kg 系列基质混合标准溶液 10 mL;按照 1.3.3 中优化条件进行色谱和质谱分析,以混合标样溶液的浓度(X , μg/kg)为横坐标,色谱峰面积 Y 为纵坐标,绘制标准曲线。将 3 倍信噪比($S/N=3$)作为检出限,10 倍信噪比($S/N=10$)作为定量限^[10,12]。

1.3.5 回收率和精密度测定 向制备的鸡蛋样液中,分别添加低浓度(1 μg/kg)、中浓度(5 μg/kg)和高浓度(20 μg/kg)待测农药标样,进行 3 次重复,计算(不同浓度)各种农药标准品的回收率和相对标准偏差。

2 结果与讨论

2.1 方法学构建(考察)

2.1.1 UHPLC-MS/MS 条件优化 以流动注射方式分别对 19 种农药(单)标准溶液进行正离子电喷雾母离子(ESI⁺)扫描,确定各目标化合物的母离子,再对母离子进行二级质谱扫描(MS₂),每种农药选择两对响应值高的特征离子对作为定性和定量离子对,并对 MRM 参数进行优化,优化结果见表 1。采用 SB-Aq 色谱柱分离,甲酸—醋酸铵混合溶液和甲醇梯度洗脱的分离度、灵敏度(离子响应)较好,且能在一定程度上减缓色谱峰拖尾。

2.1.2 线性范围、检出限和定量限 由表 2 可知,除恶唑菌酮($R^2=0.532\ 5$)外,杀虫单等 18 种农药在 2.5~50.0 μg/L 的质量浓度范围内,拟合方程的相关系数 R^2 为 0.965 0~0.999 5。所建方法的检出限(LOD)为 0.01~2.89 μg/kg;定量限(LOQ)为 0.03~9.54 μg/kg。说明在此范围内,所构建方法具有良好的线性关系;对鸡蛋中氯

虫酰胺 (LOD=0.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$, LOQ=0.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、吡啶磷 (LOD=0.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$, LOQ=0.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、伏虫脲 (LOD=0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$, LOQ=0.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、毒死蜱 (LOD=0.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$, LOQ=0.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 等农药的检测灵敏度较高; 对安硫磷 (LOD=2.89 $\mu\text{g}/\text{kg}$, LOQ=9.54 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、杀虫单 (LOD=1.09 $\mu\text{g}/\text{kg}$, LOQ=3.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 的检测灵敏度相对较低。

2.1.3 加标回收率和精密度 由表 3 可知, 当农药混标浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 其加标回收率在 50.5%~126.0% (恶唑菌酮未检出), 相对标准差 (RSD) 为 4.5%~27.0%; 当浓度为 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 其加标回收率在 79.7%~129.0%, RSD 为 1.5%~21.0%; 当浓度为 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 其加标回收率在 57.4%~111.0%, RSD 为 1.3%~17.0%。说明当蛋样中农药残留量较低 (<1 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 时, 所建方法加标回收率稍弱 (1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 79.25%), 相对标准差较高 (19.54%); 而当 (鸡蛋) 样品中农药残留量稍高 (>5 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 时, 所构建方法的加标回收率接近 100% (5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 102.14%; 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 92.66%), 相对标准差较低 (5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 11.27%; 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 9.34%)。试验所建方法的回收率和 RSD 与其他研究结果较为吻合^[13, 15-16], 且基本符合《实验室质量控制规范 食品理化检测》(GB/T 27404—2008) 对回收率和精密度的要求。说明试验所构建的方法能够满足正常检测需要, 可用于实际鸡蛋样品中相关农残的痕量检测。

2.2 鸡蛋样品中农药残留量检测

运用试验所构建方法对随机采购于湖北省境内不同地区农贸市场的 73 批次鸡蛋进行检测。73 批次鸡蛋中 19 种农药总检出频率为 2.82%。其中, 辛硫磷和毒死蜱的检出率分别为 22%, 15%; 两者检出量分别为 2.08~729.74, 0.81~46.89 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 丙硫磷在所有鸡蛋中均未检出; 其他农残在鸡蛋中检出频率均低于 0.41%。武汉、鄂州、孝感、荆门、荆州、黄冈地区鸡蛋中农残检出频率分别为 5.56%, 4.17%, 2.78%, 5.13%, 11.11%, 1.77%。

具体来说, 武汉鸡蛋中辛硫磷、毒死蜱含量分别为 (197.35±237.98) $\mu\text{g}/\text{kg}$ (检出频率为 4/10) 和 (4.96±3.79) $\mu\text{g}/\text{kg}$ (检出频率为 3/10); 鄂州鸡蛋中辛硫磷、毒死蜱含量分别为 (136.51±296.93) $\mu\text{g}/\text{kg}$ (检出频率为 5/12) 和 9.72 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (检出频率为 1/12); 荆门鸡蛋中辛硫磷、毒死蜱含量分别为 (53.92±87.91) $\mu\text{g}/\text{kg}$ (检出频率为 3/13) 和 (17.67±25.32) $\mu\text{g}/\text{kg}$ (检出频率为 3/13); 荆州鸡蛋中辛硫磷、毒死蜱含量分别为 (354.63±393.70) $\mu\text{g}/\text{kg}$ (检出频率为 4/8) 和 (13.72±12.05) $\mu\text{g}/\text{kg}$ (检出频率为 3/8); 黄冈鸡蛋中毒死蜱含量为 0.92 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (检出频率为 1/22); 孝感鸡蛋中未检出辛硫磷和毒死蜱。综上, 不同产地鸡蛋中农药残留量和同一个鸡蛋中不同农药残留量均存在较大差异, 究其原因可能为母鸡所用饲料、外出觅食和生活环境等多种因素综合所致^[13]。

表 1 19 种农残的保留时间及 MRM 参数

Table 1 Retention time and MRM parameters for 19 pesticide components by UHPLC-MS/MS

农残组分	保留时间/min	定性		定量	
		离子对(m/z)	去簇电压/V	离子对(m/z)	去簇电压/V
杀虫单	1.53	310.1>230.0	90(15)	310.1>245.9	90(12)
吡虫啉	7.95	256.0>208.9	110(12)	256.0>175.0	110(12)
苯线磷亚砷	10.48	320.1>233.0	130(20)	320.1>108.1	130(44)
安硫磷	13.52	278.0>108.9	100(16)	278.0>125.0	100(16)
抑食肼	14.51	297.1>241.1	90(5)	297.1>105.0	90(15)
氯虫酰胺	14.95	483.9>285.9	110(8)	483.9>452.9	110(16)
乙拌磷砷	15.02	307.0>124.8	140(15)	307.0>153.0	140(15)
烯酰吗啉	15.06	388.1>301.1	145(20)	388.1>165.1	145(32)
螺旋藻胺	15.27	374.2>216.1	110(36)	374.2>302.2	110(12)
伏虫脲	15.79	311.0>158.0	110(8)	311.0>141.0	110(32)
异菌脲	15.90	330.0>245.0	125(15)	330.0>174.0	125(45)
异稻瘟净	15.94	289.1>91.1	100(20)	289.1>205.0	100(10)
氯芬磷	16.24	358.9>155.0	105(8)	358.9>169.9	105(44)
恶唑菌酮	16.36	392.1>238.0	100(16)	392.1>330.9	100(8)
吡啶磷	16.55	374.1>194.1	130(36)	374.1>222.1	130(16)
辛硫磷	16.63	299.0>77.1	110(24)	299.0>129.1	110(4)
茚虫威	16.65	528.1>203.0	130(45)	528.1>150.0	130(20)
毒死蜱	17.31	349.9>198.0	90(20)	349.9>349.9	90(0)
丙硫磷	17.92	345.0>240.9	80(12)	345.0>269.0	80(5)

表 2 19 种农药的线性方程和相关系数(R^2)、检出限(LOD)和定量限(LOQ)

Table 2 Linear equations and correlation coefficients (R^2), detection limits (LOD) and quantitative limits (LOQ) for 19 pesticides ($n=3$)

农残组分	线性方程	R^2	LOD/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	LOQ/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
杀虫单	$Y=1\,122X-77$	0.999 5	1.09	3.60
吡虫啉	$Y=185\,259X+42\,433$	0.998 4	0.15	0.50
苯线磷亚砷	$Y=200\,490X+51\,888$	0.997 1	0.14	0.46
安硫磷	$Y=124X+531$	0.965 0	2.89	9.54
抑食肟	$Y=21\,804X+15\,643$	0.994 5	0.48	1.58
氯虫酰胺	$Y=107\,408X+29\,725$	0.998 5	0.01	0.03
乙拌磷砷	$Y=11\,331X+6\,038$	0.990 3	0.36	1.19
烯酰吗啉	$Y=401\,380X+127\,625$	0.994 6	0.37	1.22
螺旋藻胺	$Y=555\,864X+208\,211$	0.992 3	0.34	1.12
伏虫脲	$Y=5\,791X+4\,907$	0.990 0	0.02	0.07
异菌脲	$Y=374X-47$	0.998 4	0.17	0.56
异稻瘟净	$Y=217\,747X-109\,738$	0.998 0	0.47	1.55
氯芬磷	$Y=52\,999X+12\,282$	0.994 3	0.03	0.10
恶唑菌酮	$Y=15X+499$	0.532 5	0.17	0.56
吡啶磷	$Y=47\,822X-23\,559$	0.986 7	0.01	0.03
辛硫磷	$Y=2\,584X+949$	0.991 8	0.21	0.69
茚虫威	$Y=13\,207X-2\,801$	0.989 7	0.19	0.63
毒死蜱	$Y=429X+1\,058$	0.989 7	0.03	0.10
丙硫磷	$Y=176X+268$	0.992 9	0.23	0.76

表 3 不同浓度农药的加标回收率和精密度

Table 3 Recoveries and precision of pesticide components by UHPLC-MS/MS %

农残组分	1 $\mu\text{g}/\text{kg}$		5 $\mu\text{g}/\text{kg}$		20 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
杀虫单	126.0	22.0	118.0	9.6	100.0	7.1
吡虫啉	84.7	13.0	96.4	5.4	87.9	6.2
苯线磷亚砷	50.5	26.0	116.0	17.0	104.0	11.0
安硫磷	68.6	13.0	107.0	17.0	57.4	7.4
抑食肟	92.7	8.2	113.0	2.3	81.4	12.0
氯虫酰胺	98.2	13.0	122.0	6.3	103.0	11.0
乙拌磷砷	82.4	13.0	97.5	8.3	102.0	14.0
烯酰吗啉	59.4	23.0	85.3	13.0	76.2	12.0
螺旋藻胺	75.3	13.0	85.1	10.0	102.0	9.3
伏虫脲	69.3	9.3	102.0	1.5	93.3	8.7
异菌脲	64.9	17.0	84.5	7.6	103.0	9.3
异稻瘟净	102.0	4.5	106.0	12.0	105.0	6.3
氯芬磷	69.8	26.0	108.0	16.0	85.9	12.0
恶唑菌酮	ND	ND	83.3	20.0	95.2	1.3
吡啶磷	60.6	27.0	129.0	19.0	107.0	6.3
辛硫磷	73.5	15.0	90.8	17.0	82.8	13.0
茚虫威	109.0	11.0	108.0	21.0	111.0	5.8
毒死蜱	66.3	21.0	109.0	4.3	83.7	7.8
丙硫磷	73.4	26.0	79.7	6.9	79.8	17.0

3 结论

(1) 研究成功构建了一种基于 QuEChERS(前处理)结合 UHPLC-MS/MS(MRM 扫描)同时检测鸡蛋中多种农药残留量的方法。该方法所耗溶剂少,操作便捷,加标回收率高(79.25%~102.14%),且具有较好的线性及较高的准确度(检出限为 0.01%~2.89%)和精密度(相对标准差为 9.34%~16.72%),基本符合和适用于禽蛋中 19 种农药残留的同时和快速定性、定量分析。

(2) 湖北省境内鸡蛋中农残问题主要涉及辛硫磷(检出率为 22%)和毒死蜱(检出率为 15%)两种。但是总体来说,检出总频率(2.82%)和含量较低,潜在安全风险较小。

参考文献

- [1] 张敏, 张海军, 王晶. 功能性蛋的研究进展与展望[J]. 食品科技, 2020, 27(1): 43-47, 50.
- [2] ZHANG M, ZHANG H J, WANG J. Research progress and prospects of functional eggs[J]. Food Science and Technology, 2020, 27(1): 43-47, 50.
- [3] 黄小波, 潘小红. QuEChERS-气相色谱法测定鸡蛋中 17 种有机氯农药残留量[J]. 食品安全导刊, 2021(3): 3.
- [4] HUANG X B, PAN X H. Determination of 17 organochlorine pesticides residues in eggs by QuEChers-gas chromatography[J]. China Food Safety Magazine, 2021(3): 3.
- [5] FURUSAWA N. A simple and small-scale sample preparation technique to determine canthaxanthin in hen egg yolk[J]. Food Chemistry, 2011, 124(4): 1 643-1 646.
- [6] CHOI S, SHIN J Y, KIM J H, et al. Development and verification for analysis of pesticides in eggs and egg products using quenchers and LC-MS/MS[J]. Food Chemistry, 2015, 173(15): 1 236-1 242.
- [7] 孙丹丹, 秦玉昌, 李军国. 鸡蛋生产质量安全问题分析及控制研究进展[J]. 中国家禽, 2015, 37(5): 45-46.
- [8] SUN D D, QIN Y C, LI J G. Analysis and control technology for egg production quality and safety[J]. China Poultry, 2015, 37(5): 45-46.
- [9] 石勤艳, 姚颖辉, 侯义德, 等. 气相色谱法测定保康茶叶中有机氯农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(1): 158-164.
- [10] SHI Q Y, YAO Y H, HOU Y D, et al. Determination of organochlorine pesticide residues in Baokang tea samples by gas chromatography[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(1): 158-164.
- [11] 连翠飞, 田景升, 郭孝辉, 等. QuEChERS-高效液相色谱法测定食品中 4 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 中国酿造, 2020, 39(8): 206-209.
- [12] LIAN C F, TIAN J S, GUO X H, et al. Determination of four kinds of carbamate pesticide residues in food by QuEChERS-HPLC[J]. China Brewing, 2020, 39(8): 206-209.
- [13] 黄云霞, 孟志娟, 赵丽敏, 等. 快速滤过型净化结合气相色谱—串联质谱法同时检测茶叶中 10 种拟除虫菊酯农药残留[J]. 色谱, 2020, 38(7): 798-804.
- [14] HUANG Y X, MENG Z J, ZHAO L M, et al. Determination of 10 pyrethroid pesticide residues in tea by gas chromatography-tandem mass spectrometry coupled with multi-plug filtration cleanup[J]. Chromatography, 2020, 38(7): 798-804.
- [15] 陈思敏, 林腾奕, 李星星, 等. QuEChERS 结合液相色谱—串联质谱法检测茶叶中 34 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(2): 506-515.
- [16] CHEN S M, LIN T Y, LI X X, et al. Determination of 34 kinds of pesticide residues in tea by QuEChERS combined with liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(2): 506-515.
- [17] 张帆, 李忠海, 黄媛媛, 等. 改良 QuEChERS-气相色谱法测定茶油中有机磷类农药残留[J]. 食品与机械, 2013, 29(5): 87-90.
- [18] ZHANG F, LI Z H, HUANG Y Y, et al. Determination of organophosphorus pesticides in camellia oil by QuEChERS-GC[J]. Food & Machinery, 2013, 29(5): 87-90.
- [19] 孙志高, 盛冉, 郝静梅, 等. QuEChERS-高效液相色谱法检测柑桔中毒死蜱、吡虫啉和残杀威农残[J]. 食品与机械, 2017, 33(6): 68-72.
- [20] SUN Z G, SHENG R, HAO J M, et al. Detected chlorpyrifos, imidacloprid, and propoxur residues in citrus by QuEChERS-high performance liquid chromatography method[J]. Food & Machinery, 2017, 33(6): 68-72.
- [21] 杨坤, 张建场, 周斌. QuEChERS 前处理结合超高效液相色谱—串联质谱法测定高硫蔬菜中 16 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 理化检验(化学分册), 2021, 57(1): 45-51.
- [22] YANG K, ZHANG J Y, ZHOU B. Determination of 16 carbamate pesticide residues in high-sulfur vegetables by UHPLC-MS/MS after preparation of sample with QuEChERS [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2021, 57(1): 45-51.
- [23] 郑容, 郭正卫, 付鹏, 等. 气相色谱法—电子捕获检测器同时测定鸡蛋中 19 种农药[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(12): 4 889-4 895.
- [24] ZHENG R, GUO Z W, FU P, et al. Determination of 19 kinds of pesticide residues in eggs by gas chromatography-electroncapture detector[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(12): 4 889-4 895.
- [25] 王琼妹, 吴丽姣. 基于 QuEChERS-气相色谱—串联质谱法测定鸡蛋中 48 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(17): 6 123-6 131.
- [26] WANG Q M, WU L J. Determination of 48 pesticide residues in eggs by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(17): 6 123-6 131.
- [27] LI Y, CHEN Z, RUI Z, et al. Simultaneous determination of 42 pesticides and herbicides in chicken eggs by UHPLC-MS/MS and GC-MS using a quenchers-based procedure[J]. Chromatographia, 2016, 79(17): 1 165-1 175.
- [28] 程水连, 何建国, 黄静, 等. 气相色谱—串联质谱法同时测定黑茶中 9 种农药残留[J]. 食品与机械, 2018, 34(9): 94-97.
- [29] CHENG S L, HE J G, HUANG J, et al. Simultaneously determination of nine kinds of pesticide residues in dark tea by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) [J]. Food & Machinery, 2018, 34(9): 94-97.