

分散固相萃取—气相色谱—串联质谱法测定 食用菌中 24 种农药残留

Determination of 24 pesticide residues in fresh edible fungi by dispersive
solid phase extraction-gas chromatography coupled
with tandem mass spectrometry

沈霞

SHEN Xia

(嘉应学院, 广东 梅州 514087)

(Jiaying University, Meizhou, Guangdong 514087, China)

摘要:目的:建立同时测定新鲜食用菌中的 24 种农药残留的气相色谱—串联质谱法。方法:样品匀浆后,加入水、乙腈、盐,水平振荡提取,高速离心后去上清液氮气浓缩,乙酸乙酯定容,GC-MS/MS 测定。使用电子轰击离子源(EI)进行电离,多反应监测(MRM)模式对目标物碎片进行采集,内标法定量分析。结果:24 种农药的内标曲线在一定质量浓度范围内线性良好,相关系数 R^2 均在 0.998 6 以上,方法检出限(LOD)为 2.0~3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,方法定量限(LOQ)为 5.0~10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在 1,2,5 倍定量限加标水平下,24 种农药加标回收率为 76.4%~101.0%,相对标准偏差(RSD)为 1.79%~8.98%。结论:该方法具有操作简单、快捷、回收率好、灵敏度高、重现性好等优点,适用于新鲜食用菌中 24 种农药残留的测定。

关键词:分散固相萃取;气相色谱—串联质谱法;食用菌;农药残留

Abstract: Objective: A gas chromatography-tandem mass spectrometry method was established for the simultaneous determination of 24 pesticide residues in fresh edible fungi. **Methods:** Samples were homogenized and then shaken horizontally for extraction with water, acetonitrile and salt. After high-speed centrifugation, the supernatant was removed and concentrated with nitrogen then reconstituted with ethyl acetate and finally determined by GC-MS/MS. Electron impact ionization (EI) was used for ionization, multiple reaction monitoring (MRM) mode was used to collect target fragments by multiple

reaction monitoring (MRM) mode and internal standard method was used for quantitative analysis. **Results:** 24 pesticides showed good linearities in their respective concentration ranges with correlation coefficient (R^2) that were both greater than 0.998 6. The limit of detection (LOD) and quantification (LOQ) of the method were in the ranges of 2.0 ~ 3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 5.0 ~ 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. Average recovery rates of 24 pesticides ranged from 76.4% to 101% with the relative standard deviation (RSD) being 1.79% to 8.98%. **Conclusion:** The method was simple to operate, rapid, good recovery, high sensitivity and good reproducibility and suitable for the determination of 24 pesticide residues in fresh edible fungi.

Keywords: dispersive solid phase extraction; gas chromatography-tandem mass spectrometry; edible fungi; pesticide residues

食用菌是一类可食用的大型真菌,但因为食用菌的生长环境和生产环境通常较为密闭潮湿,极易滋生虫害^[1],常会施加一定量的杀虫剂。近年来,在食用菌中检测出的农药主要为有机磷、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯类、昆虫生长调节剂类、新烟碱类和苯甲酰基脲类等^[2],其中,有机磷和氨基甲酸酯属毒性较大^[3]。常用的食用菌农药残留检测方法有气相色谱法^[4-5]、气相色谱—质谱法^[6-7]、气相色谱—串联质谱法^[8-9]、高效液相色谱法^[10]和高效液相色谱—串联质谱法^[11-12]。气相色谱法和高效液相色谱法选择性较差,检出限高,分析结果容易受杂质的影响,气相色谱—质谱法只通过一级四极杆筛选,虽然选择性较色谱法高,但多组分分析中,化合物碎片容易重叠,影响结果。串联质谱法则具有更高的选择性和灵敏度,在定性定量方面更加准确。研究拟基于分散固相萃取技术,建立同时测定新鲜食用菌中的 24 种农药残留

基金项目:梅州市科技计划项目(编号:2013B17);广东省重点领域研发计划项目(编号:2019B020211001)

作者简介:沈霞(1974—),女,嘉应学院副教授,硕士。

E-mail: 1394294177@qq.com

收稿日期:2022-08-13 **改回日期:**2022-11-11

的气相色谱—串联质谱分析方法,以期为食用菌的质量安全评估提供依据。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

气相色谱—串联质谱仪:TQ8040 型,日本岛津公司;
超纯水系统:Milli-Q Advantage A10 型,法国默克密理博公司;

摇床:Promax 2020 型,德国海道尔夫公司;

高速冷冻离心机:3-18k 型,德国 Sigma 公司;

涡旋振荡器:Heidolph Multi Reax 型,德国海道尔夫公司;

超声波清洗仪:KQ-800DB 型,昆山超声仪器有限公司;

匀浆机:FSH-2A 型,安庆洁佳仪器设备有限公司;

安捷伦石英毛细柱:DB-5ms,德祥科技有限公司。

1.2 试剂

敌敌畏、氧乐果、灭线磷、甲胺磷、乙酰甲胺磷、治螟磷、久效磷、硫线磷、甲拌磷、乐果、二嗪磷、氯唑磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、甲拌磷砒、倍硫磷、水胺硫磷、甲基异柳磷、硫环磷、杀扑磷、丙溴磷、倍硫磷亚砒、倍硫磷砒、三唑磷标准品:纯度 $\geq 95\%$,上海安谱实验科技股份有限公司;

环氧七氯内标物:100 mg/L;上海安谱实验科技股份有限公司;

乙腈、甲醇、乙酸乙酯:色谱纯,美国赛默飞公司;

柠檬酸钠、无水硫酸镁、氯化钠、柠檬酸氢二钠:分析纯,上海安谱实验科技股份有限公司。

1.3 标准溶液的配制

称取适量 24 种农残标准物质至 10 mL 容量瓶,使用少量乙酸乙酯超声溶解,稀释至刻度,该混合标准溶液质量浓度为 1 000 mg/L。将上述混合标准溶液用乙酸乙酯稀释至质量浓度为 10 mg/L。再分别逐级稀释至质量浓度为 2.5,5.0,10,20,50,100,200 $\mu\text{g/L}$,含内标物(环氧七氯质量浓度为 50 $\mu\text{g/L}$)的标准曲线。

1.4 色谱及质谱条件

1.4.1 色谱条件 色谱柱:安捷伦 DB-5ms 石英毛细柱(30 m $\times$ 0.25 mm,0.25 μm);升温程序:50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 120 $^{\circ}\text{C}$,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 290 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min;载气(He)流速 1.5 mL/min,接口温度 300 $^{\circ}\text{C}$,进样量 1 μL ;分流进样,分流比 2:1。

1.4.2 质谱条件 离子源:电子轰击(EI)离子源;电子能量 70 eV;四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$;离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$;溶剂延迟 5 min;通过多反应监测模式(MRM)采集,测定 24 种化合物的定量及定性离子对质荷比和其丰度比。

1.5 前处理条件优化

取 200 g 鲜菇样品匀浆处理,装入密封袋中待测。

取干净的 50 mL 具塞离心管,移入 10.00 g 鲜菇样品,依次加入 10 mL 水、20 mL 甲醇/乙腈/乙酸乙酯、4 g 无水硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠,盖上离心管盖,使用超声提取、涡旋振荡或摇床振荡方式提取 15 min,8 000 r/min 离心 5 min。预先在 2 mL 离心管中加入 100 mg PSA/GCB/C₁₈,吸取 2 mL 上清液加到该离心管中,涡旋振荡 60 s,10 000 r/min 离心 5 min。

移取 1 mL 上清液于试管中,40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中氮气吹至近干,加入 1 mL 乙酸乙酯,再次氮吹至近干转换溶剂。重复上述步骤转换溶剂 2 次,最后用乙酸乙酯定容至 1 mL,加入内标,过 0.22 μm 微孔滤膜,待 GC-MS/MS 测定。

1.6 基质效应

选取经 1.5 前处理,并使用 1.4 仪器条件测定后,24 种农药呈阴性的样品,按照优化后的前处理条件进行试验,得到空白基质液,在不添加内标的情况下,分别用此基质液和乙酸乙酯配制各级浓度相同的混合标准工作曲线,仪器测定后,使用曲线方程的斜率之比判定基质效应。

1.7 方法学试验设计

对阴性样品进行低浓度添加混合标准溶液,按照优化后的前处理方法处理后测定,通过稀释,以信噪比 $S/N=3$ 和 $S/N=10$ 分别测定方法检出限(LOD)和方法定量限(LOQ)。对不同定量限的化合物进行分组加标,以定量限的 1,2,5 倍进行添加,各个水平分别重复 6 次平行试验($n=6$),计算对应的回收率和相对标准偏差。

1.8 实际样品测定

将 30 个随机市售不同类样品(香菇、金针菇、草菇),用优化后的前处理方法和仪器条件进行测定,得到实际样品中 24 种农药的残留量结果。

1.9 数据分析处理

将仪器测得的数据结果使用 Excel 2010 软件记录、处理计算。提取离子流图通过仪器软件导出 csv 数据文件,使用 Origin 8.5 绘图软件重新绘制。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

由于 24 种农药的定量离子对均没有相同的一级碎片,因此即使在气相色谱分离度不高的情况下,其二级碎片仍能区分,但考虑到除定量离子外的不同化合物的其他碎片质荷比可能会与定量定性离子相同,从而造成定量定性误差,因此,通过调节升温程序对 24 种农药的出峰时间进行调整,优化分离度。选用安捷伦 DB-5ms 石英毛细柱进行分离,其固定相含 5% 的苯基,对大部分的农药有较好的保留能力。在最优的分离条件下,24 种农药的 MRM 色谱图如图 1 所示。

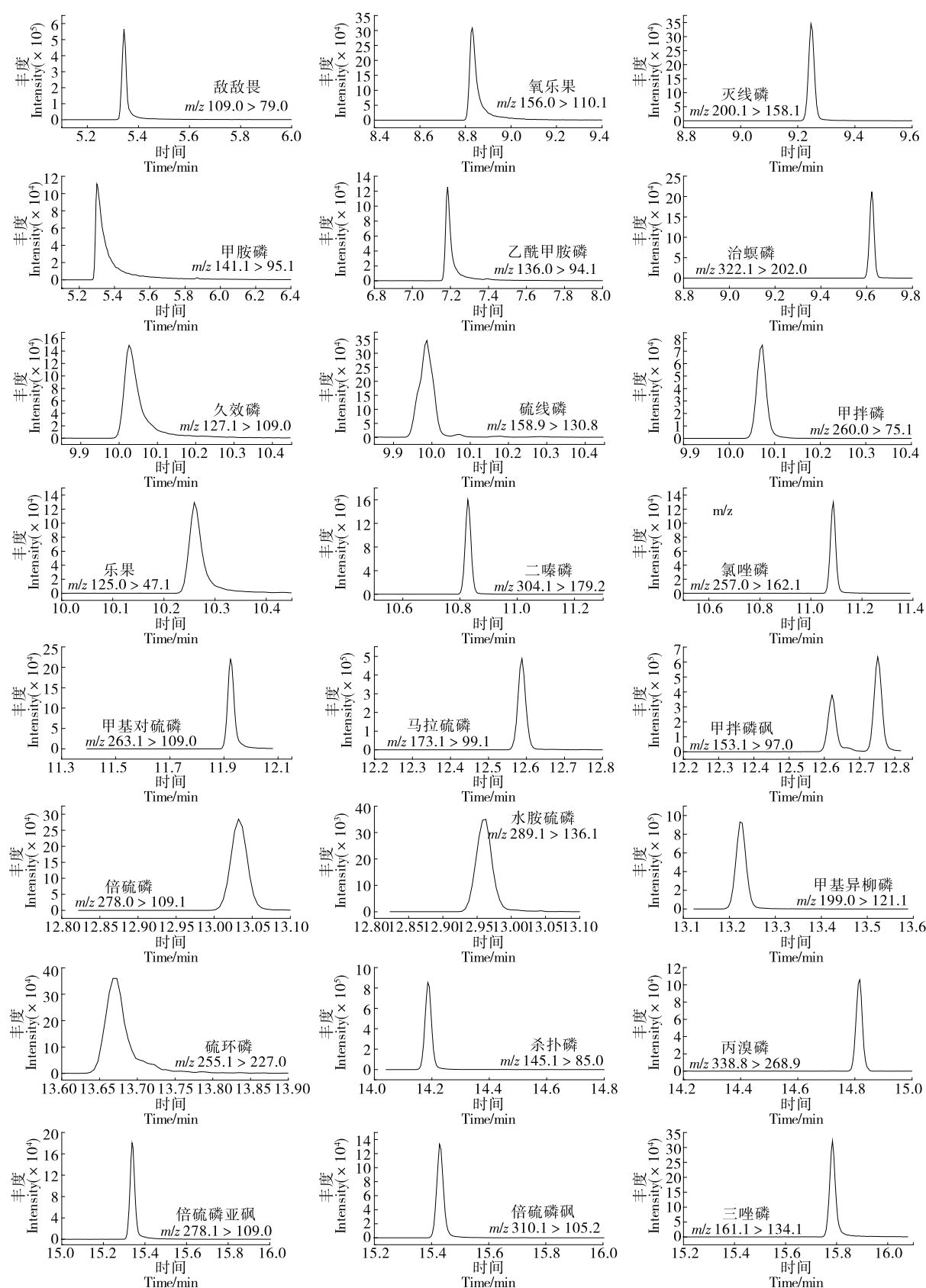


图 1 24 种农药的 MRM 色谱图

Figure 1 MRM chromatograms of twenty four pesticides

2.2 质谱条件的优化

配制 2.0 μg/mL 的单标溶液,在 m/z 50~550 的范围内对所有碎片进行全扫描,导出所有碎片列表后,选择相对丰度较高的特征碎片为目标物定量离子和定性离

子,建立对应的碰撞能优化方法,再次测定,得到定量离子和定性离子最优的碰撞能量,最终相对丰度最高的离子对为定量离子对,一级离子和二级离子及碰撞能量见表 1。

表 1 24 种农药的质谱分析参数
Table 1 MS/MS parameters of 24 pesticides

化合物	定量		定性		丰度比
	离子对(m/z)	碰撞能量/eV	离子对(m/z)	碰撞能量/eV	
敌敌畏	109.0/79.0	7	185.1/93.1	14	100.0 : 48.5
氧乐果	156.0/110.1	9	110.1/79.0	10	100.0 : 94.5
灭线磷	200.1/158.1	7	158.1/97.0	17	100.0 : 98.6
甲胺磷	141.1/95.1	8	141.1/79.0	20	100.0 : 38.4
乙酰甲胺磷	136.0/94.1	14	94.0/64.1	6	100.0 : 8.7
治螟磷	322.1/202.0	9	322.1/174.0	17	100.0 : 75.7
久效磷	127.1/109.0	11	127.1/95.0	17	100.0 : 35.1
硫线磷	158.9/130.8	8	158.9/97.1	18	100.0 : 90.3
甲拌磷	260.0/75.1	8	231.0/129.1	23	100.0 : 97.8
乐果	125.0/47.1	14	125.0/79.1	8	100.0 : 75.4
二嗪磷	304.1/179.2	10	179.2/137.1	17	100.0 : 114.2
氯唑磷	257.0/162.1	8	257.0/119.1	15	100.0 : 89.1
甲基对硫磷	263.1/109.0	13	125.0/47.1	112	100.0 : 75.7
马拉硫磷	173.1/99.1	14	173.1/127.1	6	100.0 : 92.1
甲拌磷砒	153.1/97.0	12	153.1/125.0	6	100.0 : 78.3
倍硫磷	278.0/109.1	21	278.0/169.1	14	100.0 : 34.7
水胺硫磷	289.1/136.1	14	230.1/212.0	10	100.0 : 101.1
甲基异柳磷	199.0/121.1	14	241.0/121.1	21	100.0 : 38.2
硫环磷	255.1/227.0	6	255.1/140.0	23	100.0 : 55.9
杀扑磷	145.1/85.0	8	145.0/58.1	13	100.0 : 24.9
丙溴磷	338.8/268.9	18	336.9/267.0	13	100.0 : 100.3
倍硫磷亚砒	278.1/109.0	23	278.1/125.1	18	100.0 : 34.3
倍硫磷砒	310.1/105.2	12	310.1/109.1	21	100.0 : 77.3
三唑磷	161.1/134.1	8	161.0/106.1	13	100.0 : 79.3

2.3 提取溶剂的选择

由于目标物的化学结构缺少羟基、氨基、羧基等亲水性基团,因此极性较低。理论上使用低极性溶剂提取,提取效果会比高极性溶剂的好。而实际测定的化合物数量较多,因此为了简化试验,将 24 种农药按照同时含磷氯、磷硫、亚砒等进行分类,选择每类部分代表性化合物对前处理条件进行优化。选择甲醇、乙腈和乙酸乙酯对提取效果进行考察,由于甲醇极性较大,回收率均较差,而乙腈和乙酸乙酯的回收率相当,但大部分化合物的回收率,乙腈要略高于乙酸乙酯。因此,选择乙腈进行提取,相关回收率见图 2。

2.4 提取方式的选择

选择部分代表性化合物,以回收率为评判指标,对不同的提取方式进行优化,结果发现,超声提取回收率最低,可能是由于体系中有大量盐存在,离子强度较大,乙腈不能与水相形成氢键,导致析出,超声提取的方式则不能使两相充分混合,导致回收率较低。而涡旋振荡和摇床则

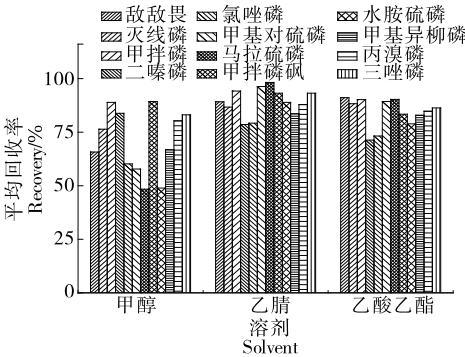


图 2 不同提取溶剂回收率对比
Figure 2 Recoveries comparison of different extraction solvent ($n=6$)

可以使两相接触面积增大,有效提高回收率,结果发现,涡旋振荡和摇床两种方式的回收率差异较小,摇床要略高于涡旋振荡,结合实际大批量样品测定的便捷性,最终选择摇床为最佳提取方式,不同提取方式的回收率见图 3。

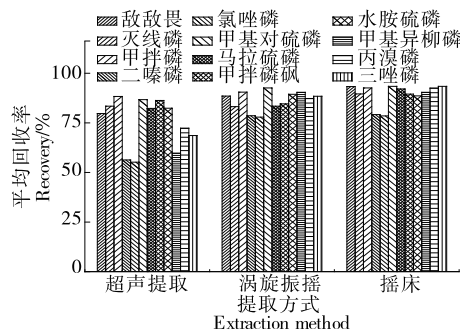


图 3 不同提取方式回收率对比
Figure 3 Recoveries comparison of different extraction methods ($n=6$)

2.5 固相萃取剂的选择

由于香菇等新鲜食用菌中含有大量的氨基酸、多糖和天然色素,在提取后直接测定会对目标物的分析造成较大影响,因此需要对提取液进行净化。目前,针对农产品中农药残留的分析,分散固相萃取剂主要有 PSA、GCB 和 C_{18} ,试验初期分别用这 3 种固相萃取剂对 100 $\mu\text{g/L}$ 的 24 种农药混合标准溶液进行吸附,结果发现,当使用量均为 100 mg 时,GCB 对目标物回收率为 20%~30%,说明目标物被大量吸附,而 C_{18} 对目标物回收率为 70%左右,PSA 则为 90%以上,考虑到样品中的多糖及氨基酸可被 PSA 有效吸附,因此试验最终只选择 PSA 对提取液进行净化,以减少目标物在净化过程中的损失。

2.6 基质效应

新鲜食用菌中含有的氨基酸、多糖和天然色素以及匀浆后细胞及组织破裂释放的其他内源性物质,可对目标物的离子化过程进行抑制或者增强,对分析产生一定的基质效应。分别对相同浓度的基质液曲线和纯溶剂曲线进行测定,以基质液曲线和纯溶剂曲线的斜率之比 ME 值(Matrix effect, ME)为评判依据^[13-14]。结果发现,敌敌畏、灭线磷、甲拌磷、二嗪磷、氯唑磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、甲拌磷砒、水胺硫磷、甲基异柳磷、丙溴磷、三唑磷 12 种目标物的 ME 值在 82.7%~141.6%,较文献^[15]报道方法的小,同时负效应不明显,但部分目标物的基质正效应超过 120%,说明总体影响明显,在没有内标校正的情况下,需要用基质液曲线进行定量校正,但试验最终选择了内标物进行校正,则不再配制基质液曲线。

2.7 线性关系、检出限和定量限

对 24 种农药混合标准溶液曲线及内标物(质量浓度为 50 $\mu\text{g/L}$)进行测定。以外标物和内标物的峰面积比为纵坐标(Y),质量浓度之比为横坐标(X),使用 Excel 软件进行一次线性拟合,得到 24 种农药的内标曲线方程,相关系数 R^2 均在 0.998 6 以上。对 24 种农药呈阴性的鲜香菇样品进行低水平添加标准,以仪器噪声的 3 倍和 10 倍分别确定方法检出限为 2.0~3.0 $\mu\text{g/kg}$,方法定量限为 5.0~10.0 $\mu\text{g/kg}$,相比于气相色谱—质谱法^[13],灵敏度更低,定性定量更准确。详细结果见表 2。

表 2 24 种农药的内标曲线方程、检出限及定量限
Table 2 Internal standard curve equation, limits of detection and quantitation for 24 pesticides

名称	曲线方程	线性范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	R^2	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	定量限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$
敌敌畏	$Y=4.237\ 6X+0.127\ 78$	5~200	0.999\ 9	3.0	10.0
氧乐果	$Y=7.981\ 2X-0.092\ 131$	5~200	0.999\ 2	3.0	10.0
灭线磷	$Y=4.498\ 9X-0.033\ 51$	5~200	0.999\ 2	3.0	10.0
甲胺磷	$Y=4.561\ 12X+0.144\ 35$	5~200	0.999\ 4	3.0	10.0
乙酰甲胺磷	$Y=3.125\ 4X+0.049\ 765$	5~200	0.999\ 6	3.0	10.0
治螟磷	$Y=2.236\ 5X+0.022\ 564$	5~200	0.999\ 1	3.0	10.0
久效磷	$Y=7.546\ 7X-0.022\ 134$	5~200	0.999\ 1	3.0	10.0
硫线磷	$Y=10.887X+0.022\ 654$	2.5~200	0.999\ 9	2.0	5.0
甲拌磷	$Y=0.079\ 891X+0.113\ 45$	5~200	0.998\ 6	3.0	10.0
乐果	$Y=2.022\ 76X+0.024\ 556$	5~200	0.999\ 3	3.0	10.0
二嗪磷	$Y=1.922\ 7X-0.011\ 289$	5~200	0.999\ 2	3.0	10.0
氯唑磷	$Y=1.622\ 13X-0.055\ 431$	5~200	0.999\ 2	3.0	10.0
甲基对硫磷	$Y=3.311\ 2X+0.112\ 39$	5~200	0.999\ 4	3.0	10.0
马拉硫磷	$Y=6.332\ 4X+0.091\ 231$	5~200	0.999\ 5	3.0	10.0
甲拌磷砒	$Y=8.499\ 8X+0.041\ 223$	5~200	0.999\ 8	3.0	10.0
倍硫磷	$Y=0.612\ 31X+0.113\ 42$	5~200	0.999\ 9	3.0	10.0
水胺硫磷	$Y=0.654\ 56X-0.021\ 324$	5~200	0.999\ 3	3.0	10.0
甲基异柳磷	$Y=14.011X-0.034\ 123$	2.5~200	0.999\ 4	2.0	5.0
硫环磷	$Y=0.756\ 71X-0.033\ 214$	5~200	0.999\ 1	3.0	10.0
杀扑磷	$Y=16.309X+0.137\ 78$	2.5~200	0.999\ 0	2.0	5.0
丙溴磷	$Y=2.234\ 1X-0.022\ 231$	5~200	0.999\ 9	3.0	10.0
倍硫磷亚砒	$Y=0.835\ 67X+0.200\ 54$	5~200	0.999\ 9	3.0	10.0
倍硫磷砒	$Y=1.098\ 9X-0.030\ 08$	5~200	0.999\ 2	3.0	10.0
三唑磷	$Y=5.112\ 3X+0.041\ 18$	5~200	0.998\ 8	3.0	10.0

2.8 精密度、回收率及重复性

进一步验证方法的回收率及相对标准偏差等数据,将不同定量限的目标物进行分组加标,以 24 种农药呈阴性的鲜菇,以化合物对应的方法定量限的 1,2,5 倍进行加标回收试验,每组加标试验重复 6 个平行样品,结果见表 3。24 种农药经内标校正后,平均回收率为 76.4%~101.0%,相对标准偏差为 1.79%~8.98%。说明方法回收率好,重现性高,适用于实验室的日常测定。

2.9 实际样品的测定

随机选取 30 个广州市市售样品(香菇 10 个、金针菇 10 个、草菇 10 个)进行测定,以考察方法的有效性。结果发现,30 个样品中,仅一个香菇样品检出氧乐果超标,含量为 38.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其他样品 24 种农药均未检出。

3 结论

建立了分散固相萃取结合气相色谱—串联质谱检测新鲜食用菌中 24 种农药残留的分析方法。结果表明,该

方法前处理快速高效,灵敏度高,回收率和重现性稳定,在实际的样品检测中,测得阳性样品,方法定性定量能力好,结果准确可靠,可应用于实验室常规样品的批量检测中。如何消除或者降低样品基质效应所带来的结果偏差是需要继续深入研究的方向,后续研究将尝试新型的固相萃取剂或者不同的固相萃取剂联用,同时尝试衍生的可能性或采用固相微萃取等净化手段。

参考文献

[1] 邱良妙,刘其全,赵建伟,等. 4 种杀虫剂对蘑菇迟眼蕈蚊的药效及其对双孢蘑菇的安全性评价[J]. 热带作物学报, 2016, 37(8): 1 540-1 546.

QIU L M, LIU Q Q, ZHAO J W, et al. Control efficacy of four insecticides against bradysia sp. and their safety evaluation on *Agaricus bisporus*[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2016, 37(8): 1 540-1 546.

[2] 霍永红,蒋沙沙,李德海,等. 食用菌污染因素分析及风险评估研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(10): 3 156-3 163.

HUO Y H, JIANG S S, LI D H, et al. Research progress on factors analysis and risk assessment of pollution in edible fungi[J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(10): 3 156-3 163.

[3] 冯英财,王洪武,郗存显,等. GB 2763—2021 食用菌中农药种类和最大残留限量变化及与 CAC 和欧美日韩国家标准比较分析[J]. 农药科学与管理, 2022, 43(4): 24-38.

FENG Y C, WANG H W, XI C X, et al. Updates on the varieties of pesticide used on edible fungi and the maximum residue limits (MRLs) in GB 2763—2021 and the comparison of the relevant MRLs between China and CAC, EU, USA, Japan and South Korea [J]. Pesticide Science and Administration, 2022, 43(4): 24-38.

[4] TRIPATHY V, SAHA A, PATEL D J, et al. Validation of a QuEChERS-based gas chromatographic method for analysis of pesticide residues in *Cassia angustifolia* (senna) [J]. J Environ Sci Health B, 2016, 51(7/8/9): 508-518.

[5] 康文斌. 气相色谱法测定食用菌 4 种栽培料中的农药残留[J]. 福建分析测试, 2018, 27(1): 58-62.

KANG W B. Determination of pesticide residues in edible fungi substrate by GC[J]. Fujian Analysis & Testing, 2018, 27(1): 58-62.

[6] SAMAD A, AKHTAR S, SHAHID M M, et al. Determination of pesticide residues in peaches by using gas chromatography and mass spectrometric detection[J]. Int J Environ Anal Chem, 2019, 6(3): 1 446-1 458.

[7] ES A, ASH B, AYB B, et al. Rapid analytical method for the determination of 220 pesticide with their isomers by GCMS-TIC[J]. Saudi J Biol Sci, 2021, 28(8): 4 173-4 182.

[8] SHIZUKA S S, MARI N, SATORU N, et al. Multi-residue determination of pesticides in green tea by gas chromatography-tandem mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionisation using nitrogen as the carrier gas[J]. Food Addi Contam A, 2021, 38(1): 125-135.

(下转第 225 页)

表 3 24 种农药的加标回收率及相对标准偏差
Table 3 Spiked recoveries and relative standard deviations of 24 pesticides ($n=6$)

化合物	添加量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率 范围/%	精密度 范围/%
敌敌畏	10,20,50	89.9~96.4	2.66~5.97
氧乐果	10,20,50	86.8~96.7	3.46~6.77
灭线磷	10,20,50	87.9~94.3	4.43~5.58
甲胺磷	10,20,50	83.6~90.6	2.78~7.88
乙酰甲胺磷	10,20,50	82.9~97.5	1.79~7.76
治螟磷	10,20,50	89.9~98.9	3.66~6.55
久效磷	10,20,50	81.6~90.4	3.11~6.98
硫线磷	5.0,10,25	83.2~94.9	2.79~7.19
甲拌磷	10,20,50	90.4~99.5	3.36~5.43
乐果	10,20,50	90.7~94.8	4.55~6.69
二嗪磷	10,20,50	79.8~86.9	3.36~7.88
氯唑磷	10,20,50	76.4~90.2	3.28~8.98
甲基对硫磷	10,20,50	90.3~101	3.09~5.89
马拉硫磷	10,20,50	91.3~98.4	4.11~5.98
甲拌磷砒	10,20,50	88.5~94.3	3.44~6.79
倍硫磷	10,20,50	77.6~87.8	4.08~6.77
水胺硫磷	10,20,50	87.9~94.9	3.88~6.68
甲基异柳磷	5.0,10,25	84.3~97.8	2.70~5.66
硫环磷	10,20,50	87.2~98.7	4.44~7.02
杀扑磷	5.0,10,25	86.7~94.3	4.37~6.49
丙溴磷	10,20,50	89.4~99.7	3.88~5.55
倍硫磷亚砒	10,20,50	84.6~95.6	3.97~4.99
倍硫磷砒	10,20,50	84.8~99.9	4.48~6.08
三唑磷	10,20,50	86.6~99.3	4.00~5.89

- [58] 王承彦. 魔芋葡甘聚糖与冷冻小麦淀粉相互作用研究[D]. 洛阳: 河南科技大学, 2020: 21-27.
WANG C Y. Research on interaction between konjac glucomannan and frozen wheat starch[D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2020: 21-27.
- [59] 郭金英, 贺亿杰, 韩四海, 等. 魔芋葡甘聚糖对冷冻小麦面团筋蛋白结构和功能特性的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(24): 33-39.
GUO J Y, HE Y J, HAN S H, et al. Effects of konjac glucomannan on the structural and functional properties of gluten in frozen wheat dough[J]. Food Science, 2019, 40(24): 33-39.
- [60] 张艳杰, 王金慧, 艾志录, 等. 植物源抗冻蛋白对面筋蛋白性质影响研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(9): 267-273.
ZHANG Y J, WANG J H, AI Z L, et al. Effects of plant-derived antifreeze protein on properties of gluten: A review[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(9): 267-273.
- [61] 马豪, 刘玫, 郑学玲, 等. 冷冻温度及龙柏叶抗冻蛋白对小麦淀粉结构和理化特性的影响[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2022, 43(3): 35-42.
MA H, LIU M, ZHENG X L, et al. Effects of freezing temperature and antifreeze protein from *Sabina chinensis* (Linn.) Ant. cv. Kaizuca leaves on structure and physicochemical properties of frozen wheat starch[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2022, 43(3): 35-42.
- [62] 刘玫, 马豪, 郑学玲, 等. 植物抗冻蛋白特性及其在冷冻面团中应用研究进展[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2021, 42(4): 115-122.
LIU M, MA H, ZHENG X L, et al. Research progress on characteristics of antifreeze proteins from plants and its application in frozen dough[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2021, 42(4): 115-122.
- [63] 嵯悦, 张士凯, 王敏, 等. 冷冻面团的研究进展[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(4): 177-184.
ZHUO Y, ZHANG S K, WANG M, et al. Research progress of frozen dough [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2021, 36(4): 177-184.
- [64] 姜丽华, 应欣, 谷静涵, 等. 食品添加剂在面包中的应用研究进展[J]. 粮食加工, 2021, 46(5): 21-25.
JIANG L H, YING X, GU J H, et al. Research progress on the application of food additives in bread[J]. Grain Processing, 2021, 46(5): 21-25.
- [65] 金鑫, 廖卢艳, 樊少飞, 等. 复配品质改良剂对南方馒头冷冻面团冻藏品质的影响[J]. 中国粮油学报, 2020, 35(4): 6-11.
JIN X, LIAO L Y, FAN S F, et al. Effect of compound quality improver on the frozen quality of frozen dough for southern-style steamed bread [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2020, 35(4): 6-11.
- [66] 黄桂东, 黄伟志, 钟先锋, 等. 复合改良剂对冷冻面团馒头品质影响研究[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(16): 79-87.
HUANG G D, HUANG W Z, ZHONG X F, et al. Effect of compound improver on the quality of frozen dough steamed bread [J]. Food Research and Development, 2018, 39(16): 79-87.
-
- (上接第 43 页)
- [9] MAO X J, ZHONG Y, YAN A P, et al. Simultaneous determination of organochlorine and pyrethroid pesticide residues in the Chinese patent medicines by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Environ Sci Heal B, 2017, 54(2): 126-134.
- [10] VAISHNAV L, CHANDAN R S, REDDY M, et al. Analytical and bio-analytical method development and validation of dichlorvos pesticide using RP-HPLC method[J]. Int J Pharm Sci & Res, 2020, 11(4): 5 650-5 658.
- [11] 沈霞. 分散固相萃取/超高效液相色谱-串联质谱法测定食用菌中 19 种杀虫剂、杀菌剂及其代谢物[J]. 分析测试学报, 2020, 39(9): 1 105-1 111.
SHEN X. Determination of 19 insecticides, fungicides and their metabolites in edible fungi by ultra performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry with dispersed solid phase extraction[J]. J Instr Anal, 2020, 39(9): 1 105-1 111.
- [12] 张璇, 王娜娜, 马瑞莹, 等. 高效液相色谱-质谱联用仪测定食用菌中甲胺磷、乙酰甲胺磷、甲拌磷及其衍生物等 5 种有机磷农药残留量[J]. 农药科学与管理, 2022, 43(4): 53-60.
ZHANG X, WANG N N, MA R Y, et al. Simultaneous determination of five organophosphorus pesticides residues in edible fungi by high performance liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Pesticide Science and Administration, 2022, 43(4): 53-60.
- [13] 陈锦杭, 冯城婷, 林秋凤, 等. QuEChERS-固相萃取-气相色谱/四极杆飞行时间质谱法快速测定牛奶中的 11 种有机磷[J]. 中国乳品工业, 2021, 49(1): 51-54.
CHEN J H, FENG C T, LIN Q F, et al. Rapid determination of eleven organic phosphorus in milk by QuEChERS-SPE coupled with gas chromatography-quadrupole time of flight mass spectrometry[J]. China Dairy Industry, 2021, 49(1): 51-54.
- [14] 邓颖, 林青兰, 杜伟锋, 等. 分散固相萃取-气相色谱-四极杆-飞行时间质谱法快速测定鲜鱼中的 5 种酚类麻醉剂[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(21): 8 488-8 493.
DENG Y, LIN Q L, DU W F, et al. Rapid determination of five phenolic anesthetics in fresh fishes by dispersive solid phase extraction coupled with gas chromatography-quadrupole time of flight mass spectrometry[J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(21): 8 488-8 493.
- [15] 蔡振辉. QuEChERS 结合 GC-MS/MS 检测食用菌中 20 种有机磷农药的基质效应[J]. 亚热带农业研究, 2022, 18(2): 136-141.
CAI Z H. Matrix effect of 20 kinds of organophosphorus pesticides in edible fungi by GC-MS/MS combined with QuEChERS [J]. Subtropical Agriculture Research, 2022, 18(2): 136-141.