

液相色谱串联三重四极杆复合线性离子阱质谱法 测定水果和蔬菜中 43 种杀菌剂残留量

Simultaneous determination of 43 kinds of fungicides in fruits and vegetables by high performance liquid chromatography-triple quadrupole linear ion trap mass spectrometry

李巧莲¹ 王岩松² 罗景阳¹ 宣彤³

LI Qiaolian¹ WANG Yansong² LUO Jingyang¹ XUAN Tong³

(1. 沈阳市食品药品检验所, 辽宁 沈阳 110136; 2. 辽宁省检验检测认证中心, 辽宁 沈阳 110036; 3. 沈阳医学院公共卫生学院, 辽宁 沈阳 110034)

(1. *Shenyang Food and Drug Inspection, Shenyang, Liaoning 110136, China*; 2. *Liaoning Inspection, Examination & Certification Centre, Shenyang, Liaoning 110036, China*; 3. *School of Public Health, Shenyang Medical College, Shenyang, Liaoning 110034, China*)

摘要:[目的]实现蔬菜、水果中多种杀菌剂残留的同时测定。[方法]建立液相色谱串联三重四极杆复合线性离子阱质谱法(LC-QTRAP-MS/MS)同时测定水果和蔬菜中多种杀菌剂残留量。样品以含 0.1% 乙酸的乙腈溶液为溶剂, 乙酸钠和无水硫酸镁进行盐析, 使用无水硫酸镁、乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(PSA)、十八烷基硅烷键合硅胶(HC-C₁₈)、多壁碳纳米管(MWCNTs)进行净化处理, 质谱采用增强子离子扫描模式(MRM-IDA-EPI)及谱库检索技术, 通过对化合物保留时间、离子对及 EPI 谱库检索对比, 外标法定量。[结果]43 种杀菌剂在 0.2~5.0, 2.5~50.0 $\mu\text{g/L}$ 质量浓度范围内线性关系良好($R^2 > 0.99$); 方法检出限为 0.1~5.0 $\mu\text{g/kg}$, 定量限为 0.4~10.0 $\mu\text{g/kg}$; 在 3 个质量浓度添加水平下, 43 种杀菌剂的回收率为 65.1%~119.8%, 相对标准偏差为 0.8%~13.0%。[结论]该方法适用于水果和蔬菜中 43 种杀菌剂的筛查确证和定量检测。

关键词:液相色谱串联三重四极杆复合线性离子阱质谱; 水果; 蔬菜; 杀菌剂; 残留检测

Abstract: [Objective] This study aims to realize the simultaneous

determination of fungicide residues in vegetables and fruits. [Methods]

A liquid chromatography-tandem quadrupole composite linear ion TRAP-mass spectrometry (LC-QTRAP-MS/MS) method was established for the simultaneous determination of fungicide residues in fruits and vegetables. The samples were salted out with sodium acetate and anhydrous magnesium sulfate in an acetonitrile solution containing 0.1% acetic acid, magnesium sulfate, ethylenediamine-n-propyl silanized silica gel (PSA), octadecylsilane bonded silica gel (HC-C₁₈) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were used for purification. Mass spectrometry was conducted utilizing the enhanced ion scanning mode (MRM-IDA-EPI) and spectral library retrieval technology. The compounds were quantified using an external standard approach, comparing the retention time, ion pairs, and EPI spectral library retrieval. [Results] The 43 kinds of fungicides had a good linear relationship in the mass concentration range of 0.2~5.0 $\mu\text{g/L}$ and 2.5~50.0 $\mu\text{g/L}$ ($R^2 > 0.99$). The limit of detection (LOD) was 0.1~5.0 $\mu\text{g/kg}$, and the limit of quantification (LOQ) was 0.4~10.0 $\mu\text{g/kg}$. The recoveries of the 43 kinds of fungicides were 65.1%~119.8% at three concentration levels, and the relative standard deviations were 0.8%~13.0%. [Conclusion] The established method is rapid, simple, and highly qualitative, and can be used for the screening, confirming and quantitative detection of 43 kinds of fungicides in fruits and vegetables.

Keywords: LC-QTRAP-MS/MS; fruits; vegetables; fungicides; residual detection

基金项目:沈阳市科学技术局科技计划项目(编号:22-322-3-37); 辽宁省市场监督管理局科技计划项目(编号:2022ZC023)

作者简介:李巧莲,女,沈阳市食品药品检验所高级工程师,硕士。

通信作者:王岩松(1980—),男,辽宁省检验检测认证中心正高级工程师,博士。E-mail:121811342@qq.com

收稿日期:2023-09-14 **改回日期:**2024-04-18

杀菌剂是农药的一种类型,主要用于防治由各种病原微生物引起的植物病害,常用于果蔬、谷物和水稻等作

物。2019 年全球农药市场总销售额为 676.29 亿美元,其中杀菌剂销售额为 182.55 亿美元,占全球农药市场总销售额的 26.99%^[1]。目前,蔬菜^[2-5]、水果^[6-7]中的杀菌剂残留问题已引起社会的广泛关注。但这些研究多集中于单独的蔬菜类或水果类基质中某种特定类别杀菌剂的检测,对同时测定水果和蔬菜中多种杀菌剂的残留分析较少。

目前,蔬菜、水果中杀菌剂残留的传统检测方法主要有酶联免疫法(ELISA)^[8-10]和仪器分析法(包括高效液相色谱法^[11-12]、液相色谱串联质谱法^[13-16]、气相色谱串联质谱法^[17-19]、高分辨质谱法^[7,20-21])。其中,三重四极杆质谱(QQQ)在农兽药残留检测中的应用最为广泛,但在定性离子浓度较低时仍存在假阳性或假阴性的结果。液相色谱串联三重四极杆复合线性离子阱质谱法(LC-QTRAP-MS/MS)由于具有线性离子阱的富集功能,可以提高对农兽药残留的筛选及鉴定能力,在定性离子浓度较低时可使用通过多级反应监测触发增强离子扫描模式(MRM-IDA-EPI)采集模式建立增强离子扫描(EPI)谱库,进行谱库对比,防止假阴性或假阳性结果的产生。研究拟在传统液相色谱串联三重四极杆质谱基础上,采用 LC-QTRAP-MS/MS 建立蔬菜、水果中 43 种杀菌剂残留检测的筛查确证和定量方法,以期为实现蔬菜、水果中多种杀菌剂残留的同时测定提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

24 种杀菌剂标准品:纯度 96.9%~99.9%,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;

17 种杀菌剂标准溶液:100 $\mu\text{g/mL}$,上海安谱实验科技股份有限公司;

氟唑菌苯胺标准溶液:100 $\mu\text{g/mL}$,天津阿尔塔科技有限公司;

氟唑环菌胺标准溶液:100 $\mu\text{g/mL}$,北京曼哈格生物科技有限公司;

乙二胺-*N*-丙基硅烷化硅胶(PSA)、十八烷基硅烷键合硅胶(HC-C₁₈)、多壁碳纳米管(MWCNTs):上海安谱实验科技股份有限公司;

甲醇、乙腈:色谱纯,美国赛默飞世尔科技有限公司;

甲酸、柠檬酸钠、柠檬酸氢二钠、乙酸钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

液相色谱串联质谱仪:QTRAP4500 型,美国应用生物系统公司;

电子天平:BS244S-CW 型,德国赛多利斯科学仪器有限公司;

多管涡旋混匀仪:MS200 型,杭州瑞诚仪器有限公司;

冷冻离心机:H1750R 型,长沙湘仪离心机仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液的配制 分别准确称取 24 种杀菌剂标准品 5 mg,用甲醇溶解并定容,配制成质量浓度为 100 mg/L 的标准储备溶液,−18 $^{\circ}\text{C}$ 保存。准确吸取 24 种杀菌剂标准储备液和 19 种杀菌剂标准溶液各 0.05 mL,用甲醇溶解并定容,配制成质量浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准工作溶液,4 $^{\circ}\text{C}$ 保存。

1.2.2 色谱条件 色谱柱为 Symmetry C₁₈ (150 mm $\times$ 2.1 mm, 3.5 μm);柱温 40 $^{\circ}\text{C}$;进样体积 10 μL ;流动相:A 相为水,B 相为甲醇;梯度洗脱(见表 1),流速 0.4 mL/min。

表 1 梯度洗脱条件

Table 1 Gradient elution conditions

时间/ min	流动相 A/%	流动相 B/%	时间/ min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	90	10	10	5	95
1	90	10	11	90	10
3	25	75	12	90	10
9	5	95			

1.2.3 质谱条件 电喷雾离子源(ESI),正负离子同时扫描;电喷雾电压 5 500,−4 500 V;雾化气压力 448 kPa;气帘气压力 207 kPa;辅助气压力 448 kPa;离子源温度 650 $^{\circ}\text{C}$ 。碰撞气体在多级反应监测(MRM)模式下设定为中等,在 EPI 模式下设定为高级,当 MRM 信号大于信息相关采集设定的阈值 10 000 s^{-1} 时,同时启动线性离子阱的 EPI 功能。EPI 扫描参数:扫描范围 50~600 Da,扫描速率 10 000 amu/s,碰撞能量(35 $\pm$ 15) eV。定量定性离子、去簇电压和碰撞气能量见表 2。

1.2.4 正交试验设计 选取无水 MgSO₄ 对样品进行脱水;PSA 除去有机酸、糖类和脂类;HC-C₁₈ 除去脂类等非极性干扰物;MWCNTs 吸附色素。以无水 MgSO₄、PSA、HC-C₁₈ 和 MWCNTs 用量为试验因素,以杀菌剂的加标平均回收率为考察指标,选用 L₉(3⁴) 正交试验对净化剂用量进行优化。

1.2.5 样品提取和净化 称取 5 g 均质后的样品于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 1% 乙酸乙腈、4 g 无水 MgSO₄、1.5 g 乙酸钠,振荡涡旋 10 min,10 000 r/min 离心 5 min,移取上层乙腈溶液置于装有 600 mg 无水 MgSO₄、200 mg PSA、50 mg HC-C₁₈、10 mg MWCNTs 的净化管中,振荡涡旋 10 min,10 000 r/min 离心 5 min,取上层清液经 0.22 μm 有机滤膜过滤,待测。

1.2.6 基质效应(ME)评价 以苹果、葡萄、香蕉、韭菜、菠菜和茄子为空白基质,采用空白基质标准曲线与甲醇为溶剂标准曲线线性方程斜率比进行计算评价。ME>

120%为基质增强效应,ME<80%为基质抑制效应,ME 为 80%~120%可忽略基质效应^[22]。分别移取适量 100 μg/L 混合标准工作溶液,用空白基质按 1.2.5 提取净 化处理后所得样品溶液定容,配制成质量浓度分别为 5, 10,20,40,50 μg/L 的基质标准曲线;用甲醇为溶剂配制 相同质量浓度的溶剂标准曲线。

表 2 43 种杀菌剂的质谱参数[†]
Table 2 The mass spectrum parameters of 43 kinds of fungicides

序号	化合物	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	去簇电压/V	碰撞能量/V
1	氟吡菌酰胺	397.2	208.0 [*] ,173.1	80	30,38
2	吡唑菌胺	360.1	276.1 [*] ,256.1	85	21,29
3	萎锈灵	236.1	143.0 [*] ,208.1	85	23,21
4	联苯吡菌胺	414.2	394.0 [*] ,266.0	95	22,38
5	吡唑萘菌胺	360.3	244.0 [*] ,258.1	104	36,29
6	氟唑环菌胺	332.1	159.0 [*] ,292.2	90	31,17
7	氟唑菌苯胺	318.2	234.1 [*] ,141.1	110	23,43
8	氟苯吡菌胺	382.1	341.9 [*] ,361.9	85	30,20
9	呋吡菌胺	334.1	290.0 [*] ,315.9	90	24,22
10	氟酰胺	323.9	261.8 [*] ,282.0	75	28,20
11	氟啶酰菌胺	385.0	174.7 [*] ,172.9	77	33,21
12	2-(三氟甲基)苯甲酰胺	189.8	170.0 [*] ,150.0	34	15,20
13	甲呋酰胺	202.0	109.0 [*] ,120.0	70	29,22
14	氟吗啉	372.1	285.1 [*] ,165.0	81	34,45
15	噻菌酯	404.3	372.1 [*] ,344.2	44	18,34
16	肟菌酯	409.2	185.9 [*] ,206.0	45	24,20
17	啉氧菌酯	368.1	205.1 [*] ,144.9	34	13,30
18	环丙酰菌胺	336.0	139.0 [*] ,197.8	53	25,20
19	氟噻菌酯	459.1	427.1 [*] ,188.0	70	24,47
20	苯酰菌胺	337.9	188.9 [*] ,206.0	55	29,24
21	环氟菌胺	413.0	295.1 [*] ,240.9	57	22,34
22	氰菌胺	329.2	302.0 [*] ,141.3	60	16,29
23	精苯霜灵	326.2	207.9 [*] ,294.1	60	22,16
24	双炔酰菌胺	412.1	328.2 [*] ,356.1	55	20,15
25	醚菌酯	314.1	205.8 [*] ,266.9	40	10,10
26	环酰菌胺	302.1	97.1 [*] ,142.9	104	35,40
27	硅噻菌胺	268.0	251.9 [*] ,139.0	47	13,27
28	肟醚菌胺	392.2	205.0 [*] ,170.1	42	20,20
29	唑菌胺酯	388.2	194.0 [*] ,164.0	50	18,25
30	精甲霜灵	280.0	220.0 [*] ,248.1	50	20,15
31	苯氧菌胺	285.2	195.8 [*] ,237.8	45	19,16
32	烯肟菌胺	434.0	211.9 [*] ,170.0	65	21,35
33	醚菌胺	327.3	205.0 [*] ,237.9	50	14,16
34	烯酰吗啉	388.2	301.1 [*] ,165.2	80	29,4
35	氟噻唑吡乙酮	540.3	500.2 [*] ,167.1	80	35,38
36	噁霜灵	279.2	132.1 [*] ,219.1	55	42,16
37	富马酸噁咪唑	362.2	294.2 [*] ,69.1	35	15,27
38	噻呋酰胺	526.6	165.9 [*] ,359.6	-83	-29,-23
39	氟虫腈	435.0	329.9 [*] ,399.0	-55	-22,-15
40	氟甲腈	387.0	351.0 [*] ,282.0	-55	-18,-14
41	氟虫腈砒	450.9	414.9 [*] ,281.9	-57	-23,-39
42	氟虫腈硫醚	418.9	382.9 [*] ,261.9	-71	-20,-39
43	噁唑菌酮	373.1	281.9 [*] ,329.3	-40	-27,-22

† * 为定量离子。

1.3 数据处理

使用 Sciex OS 和 Minitab 软件进行数据分析处理; 样品分析时, 每种化合物以其 EPI 谱图在谱库检索中的匹配度进行定性; 以基质匹配曲线定量。

2 结果与分析

2.1 色谱条件优化

流动相选择时, 分别考察乙腈和甲醇作为有机相, 水、2 mmol/L 乙酸铵水溶液和 0.1% 甲酸水溶液作为水相时, 43 种目标化合物的峰形、响应值和分离效果。试验发现, 甲醇作为有机相时, 2-(三氟甲基) 苯甲酰胺、氟唑环菌胺、吡唑萘菌胺等目标化合物的峰形、响应值和分离效果均优于乙腈, 因此选择甲醇作为有机相。而乙酸铵和甲酸可增强部分目标化合物离子化程度, 也会抑制噁唑菌酮等酸性化合物, 研究需同时分析酸性和碱性杀菌剂。因此, 为保证目标化合物有良好峰形和较高响应值, 选择纯水作为水相。综上, 选择甲醇—水作为试验的流动相。43 种杀菌剂的总离子流色谱图如图 1 所示。

2.2 质谱条件优化

利用质谱针泵将 100 $\mu\text{g/L}$ 混合标准工作溶液注入质谱仪, 分别尝试正负离子扫描方式确定化合物的分子离子峰。结果显示, 噁唑酰胺、氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈砒、氟虫腈硫醚和噁唑菌酮 6 种化合物在负离子模式下有较好响应, 而其他 37 种化合物在正离子模式下获得较高的 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 分子离子峰。因此, 选择正负离子同时扫描的方式。对分子离子峰进行二级扫描, 优化去簇电压和碰撞能量, 选取丰度高、干扰小的 2 个特征离子作为定量和定性离子。43 种杀菌剂的最佳质谱条件见表 2。

MRM-IDA-EPI 采集模式具有 MRM 灵敏度高、选择性强、定量精准的优点, 同时又增强了目标化合物的定性和结构解析功能, 减少了分析步骤, 缩短了分析时间。设定 IDA 阈值 $10\,000\text{ s}^{-1}$, 当 MRM 信号高于阈值, 触发 EPI 扫描, 在线采集 EPI 图谱, 当碰撞能量为 $(35\pm 15)\text{ eV}$ 时, 获得 43 种杀菌剂的最佳 EPI 谱图, 并建立谱库。

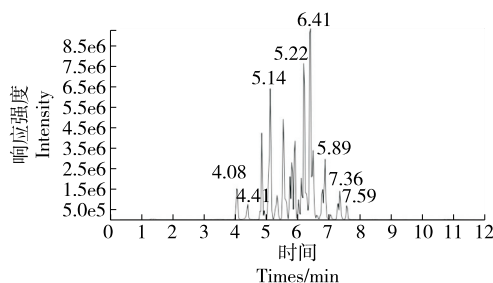


图 1 43 种杀菌剂的总离子流色谱图

Figure 1 Total ion current chromatograms of 43 kinds of fungicides (100 $\mu\text{g/L}$)

2.3 提取净化条件优化

2.3.1 提取溶剂的选择 在 10 $\mu\text{g/kg}$ 添加水平下, 以苹果基质为例, 考察乙腈、甲醇、0.1% 乙酸—乙腈和 0.1% 乙酸—甲醇对目标化合物提取回收率的影响。由图 2 可知, 以乙腈和 0.1% 乙酸—乙腈为提取溶剂时, 43 种化合物的回收率较高。而甲醇的提取效果不如乙腈, 可能是甲醇极性较强, 提取时导致目标化合物不能完全提取到有机溶剂中。

2.3.2 缓冲盐的选择 在 10 $\mu\text{g/kg}$ 添加水平下, 以苹果基质为例, 考察传统 QuEChERS 缓冲盐 (4 g MgSO_4 和 1 g NaCl)、AOAC 缓冲盐 (4 g MgSO_4 和 1.5 g 乙酸钠) 和 EN 缓冲盐 (4 g MgSO_4 、1 g NaCl 、1 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠) 对目标化合物回收率的影响。由图 3 可知, 使用 AOAC 缓冲盐时, 回收率为 75%~112%, 且数据集中, 离散值更小, 也可以与 0.1% 乙酸—乙腈形成乙酸钠—乙酸缓冲体系, 对部分碱敏感杀菌剂起到缓冲保护作用。故选择 0.1% 乙酸—乙腈和 AOAC 缓冲盐 (4 g MgSO_4 和 1.5 g 乙酸钠) 进行样品提取。

2.3.3 净化剂的选择 在 10 $\mu\text{g/kg}$ 添加水平下, 以苹果基质为例, 净化剂用量组合正交试验因素水平表见表 3, 试验设计及结果见表 4。由表 4 可知, 各因素影响程度为 $\text{A} > \text{D} > \text{B} > \text{C}$ 。其中无水 MgSO_4 用量是影响净化的主要

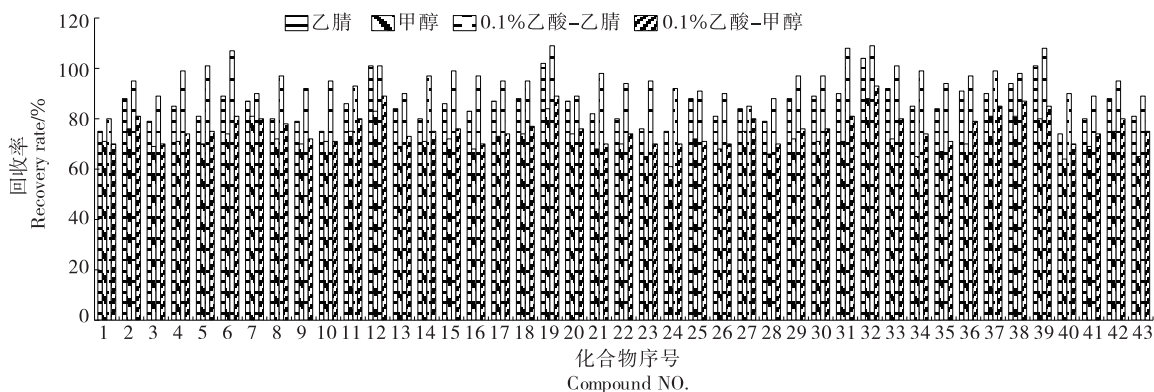


图 2 43 种杀菌剂在不同溶剂中的回收率

Figure 2 Recoveries of 43 kinds of fungicides in different solvents

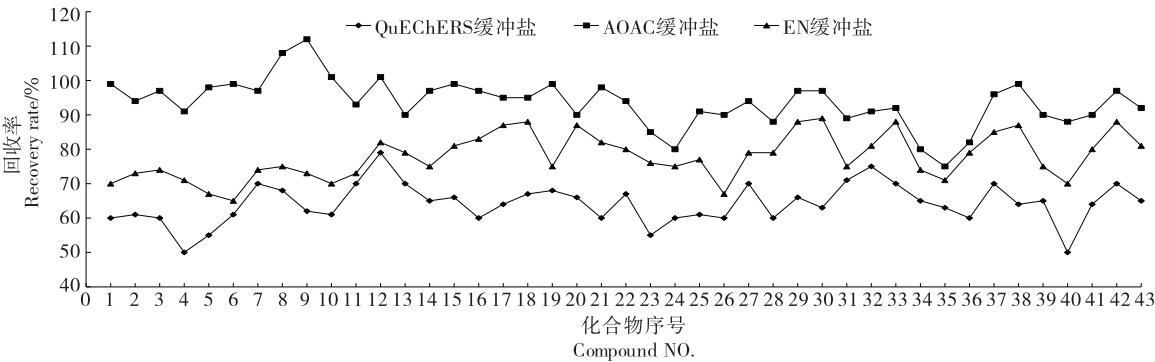


图 3 43 种杀菌剂在不同缓冲盐中的回收率
Figure 3 Recoveries of 43 kinds of fungicides in different buffer salt

表 3 正交试验因素水平表
Table 3 Orthogonally experimental parameter
different levels table

水平	A MgSO ₄ 用 量/mg	B PSA 用 量/mg	C HC-C ₁₈ 用 量/mg	D MWCNTs 用 量/mg
1	600	100	50	10
2	800	200	100	20
3	1 000	400	150	30

因素、MWCNTs 用量次之。因此,选择无水 MgSO₄ 600 mg、PSA 200 mg、HC-C₁₈ 50 mg、MWCNTs 10 mg 组成净化管填料。

2.4 基质效应

如图 4 所示,苹果、葡萄、香蕉和茄子 4 种基质对 43 种化合物的基质效应计算结果集中在 80%~120%,可忽略其基质效应。而韭菜和菠菜基质效应非常明显,不同程度地表现出增强和抑制效应。基质效应在苹果(76.73%~159.76%)、葡萄(71.79%~157.70%)、香蕉(63.14%~158.55%)、韭菜(36.84%~158.74%)、菠菜(9.37%~157.77%)和茄子(59.47%~158.51%)中均有明显差异。为减小基质引入的干扰,采用空白基质溶液配制标准曲线对基质效应进行校正。

表 4 正交试验设计及结果
Table 4 Orthogonal experimental results

试验号	A	B	C	D	回收率/%
1	1	1	1	1	105.12
2	1	2	2	2	101.12
3	1	3	3	3	83.33
4	2	1	2	3	87.43
5	2	2	3	1	95.08
6	2	3	1	2	86.81
7	3	1	3	2	84.37
8	3	2	1	3	83.17
9	3	3	2	1	85.90
k_1	96.52	92.30	91.70	95.36	
k_2	89.77	93.12	91.48	90.77	
k_3	84.48	85.35	87.59	84.64	
R	12.04	7.78	4.11	10.72	

2.5 方法学验证

2.5.1 线性范围、检出限及定量限 分别配制 0.2,0.5, 1.0,2.5,5.0 $\mu\text{g/L}$ 和 2.5,5.0,10.0,20.0,50.0 $\mu\text{g/L}$ 系列基质标准工作溶液。由表 5 可知,43 种杀菌剂在 0.2~5.0,2.5~50.0 $\mu\text{g/L}$ 的质量浓度范围内线性良好,相关系

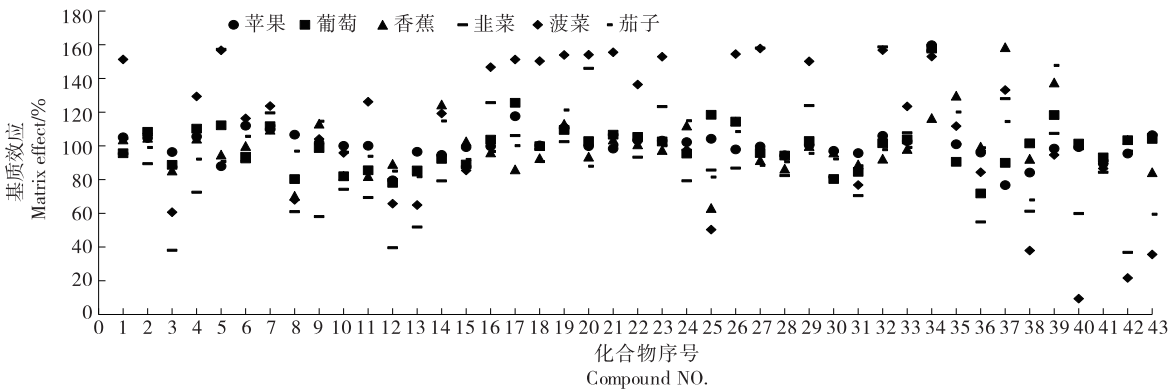


图 4 43 种杀菌剂基质效应
Figure 4 Matrix effects of 43 kinds of fungicides ($n=3$)

表 5 43 种杀菌剂的相关系数、检出限、定量限、回收率及相对标准偏差
Table 5 Correlated coefficient, detection limit, quantification limit, recoveries and relative standard deviations of 43 kinds of fungicides

序号	线性范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	定量限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	苹果基质/%		葡萄基质/%	
				平均回收率	相对标准偏差	平均回收率	相对标准偏差
1	0.2~5.0	0.1	0.4	75.4~85.9	2.3~4.7	70.9~78.3	3.6~6.3
2	0.2~5.0	0.1	0.4	108.8~116.8	2.5~4.7	104.2~108.7	3.6~5.8
3	0.2~5.0	0.1	0.4	75.2~104.4	2.8~5.5	93.4~106.1	1.9~7.9
4	0.2~5.0	0.1	0.4	99.4~106.0	3.8~5.9	97.8~102.0	3.2~6.5
5	2.5~50.0	1.0	5.0	99.7~106.3	3.2~8.3	105.5~116.6	2.5~7.4
6	0.2~5.0	0.1	0.4	102.7~110.5	1.9~5.7	102.5~107.1	1.3~4.6
7	0.2~5.0	0.1	0.4	105.3~118.0	3.9~8.1	91.6~114.7	4.1~5.0
8	0.2~5.0	0.4	1.0	72.5~85.4	1.6~9.3	74.3~83.6	4.1~9.1
9	0.2~5.0	0.4	1.0	79.9~90.9	5.2~6.6	72.3~80.0	2.9~8.3
10	0.2~5.0	0.4	1.0	88.1~98.9	3.3~5.6	87.1~113.0	3.2~8.7
11	0.2~5.0	0.4	1.0	81.1~86.5	2.4~7.7	74.7~81.0	2.9~8.9
12	0.2~5.0	0.4	1.0	99.1~100.0	2.3~5.0	94.8~102.9	1.8~4.2
13	0.2~5.0	0.1	0.4	97.6~118.0	2.1~7.0	86.1~115.7	3.1~3.5
14	0.2~5.0	0.1	0.4	96.5~115.0	3.0~7.8	82.6~97.4	3.8~6.1
15	0.2~5.0	0.1	0.4	97.8~117.8	3.0~5.0	86.7~114.4	4.7~7.6
16	0.2~5.0	0.1	0.4	87.3~111.5	1.6~6.1	101.6~116.3	1.8~3.9
17	0.2~5.0	0.4	1.0	96.0~105.6	3.7~10.3	103.8~111.4	5.8~10.4
18	2.5~50.0	1.0	5.0	97.5~105.5	3.9~8.6	95.6~105.0	3.8~6.5
19	0.2~5.0	0.4	1.0	65.1~76.3	2.8~5.8	90.9~113.4	1.9~5.5
20	2.5~50.0	5.0	10.0	101.0~111.4	6.9~11.4	106.1~119.4	5.9~9.2
21	0.2~5.0	0.4	1.0	95.1~116.0	5.5~6.9	101.5~114.7	5.8~10.9
22	2.5~50.0	1.0	5.0	99.2~104.4	2.7~3.3	98.1~111.2	4.1~5.7
23	0.2~5.0	0.4	1.0	101.0~115.4	3.4~5.8	93.5~108.2	2.8~4.6
24	0.2~5.0	0.4	1.0	100.1~111.0	2.0~3.2	91.8~118.1	3.1~6.9
25	2.5~50.0	1.0	5.0	96.7~119.8	5.5~8.4	100.0~116.2	6.4~8.0
26	2.5~50.0	1.0	5.0	88.8~113.9	2.5~8.5	93.8~110.6	3.9~8.5
27	0.2~5.0	0.4	1.0	97.0~115.4	5.4~6.2	97.3~108.9	5.3~12.0
28	0.2~5.0	0.1	0.4	104.5~118.3	1.8~5.6	92.7~107.7	2.1~8.5
29	0.2~5.0	0.1	0.4	104.4~109.2	2.0~6.2	100.1~109.2	1.7~6.2
30	2.5~50.0	1.0	5.0	92.8~107.3	2.2~8.3	93.1~101.9	4.1~5.1
31	0.2~5.0	0.4	1.0	106.9~116.8	1.8~5.2	95.7~118.2	4.8~6.3
32	2.5~50.0	1.0	5.0	86.6~91.2	2.6~6.6	99.0~109.0	3.4~5.6
33	0.2~5.0	0.1	0.4	96.7~114.0	2.4~5.9	90.9~104.7	3.3~3.7
34	0.2~5.0	0.4	1.0	108.2~115.8	1.5~6.0	97.0~112.9	2.1~3.7
35	0.2~5.0	0.1	0.4	72.1~74.7	3.8~8.6	94.7~119.5	2.3~6.3
36	2.5~50.0	5.0	10.0	76.6~100.1	6.2~9.9	98.4~111.4	4.2~10.0
37	2.5~50.0	1.0	5.0	70.1~81.2	2.2~7.5	81.6~93.1	2.1~3.5
38	0.2~5.0	0.1	0.4	95.0~103.8	2.9~8.6	86.8~106.9	2.9~4.6
39	0.2~5.0	0.4	1.0	90.4~103.9	4.6~6.9	95.4~98.9	2.9~7.4
40	0.2~5.0	0.1	0.4	90.0~104.1	2.9~3.6	82.0~114.0	3.3~7.3
41	0.2~5.0	0.1	0.4	80.7~101.3	2.7~7.7	95.8~116.6	2.1~5.3
42	0.2~5.0	0.1	0.4	84.9~96.7	2.6~8.5	94.9~110.5	2.4~6.0
43	2.5~50.0	5.0	10.0	89.6~103.1	3.8~7.6	92.1~113.0	4.8~10.1

续表 5

序号	香蕉基质/%		韭菜基质/%		菠菜基质/%		茄子基质/%	
	平均回收率	相对标准偏差	平均回收率	相对标准偏差	平均回收率	相对标准偏差	平均回收率	相对标准偏差
1	98.0~113.4	3.9~6.5	74.4~88.2	3.0~3.8	84.0~92.7	5.0~10.6	89.8~110.4	3.1~5.9
2	82.9~94.8	4.1~5.2	83.0~104.9	3.3~5.4	74.6~87.0	6.3~9.7	90.8~107.4	2.1~5.6
3	90.7~110.8	1.9~6.3	82.3~93.1	4.0~8.1	87.9~93.0	4.4~8.5	84.5~103.3	2.8~6.2
4	82.2~90.8	4.5~5.8	73.4~79.0	5.6~6.0	80.3~94.4	5.6~6.7	84.5~109.6	1.4~8.3
5	88.6~102.0	3.9~7.8	77.8~114.8	2.4~5.2	77.1~109.8	2.7~10.7	90.5~107.5	4.3~7.7
6	79.7~101.4	5.2~9.0	85.7~113.3	2.8~3.6	90.0~97.1	4.3~8.1	90.1~98.1	3.2~8.1
7	88.5~100.4	1.9~5.3	101.4~111.7	3.4~5.7	74.2~98.9	2.1~10.8	92.5~111.5	2.4~4.8
8	88.2~110.7	3.7~6.4	87.5~91.8	4.4~11.3	74.7~97.6	5.0~8.5	90.2~111.9	2.1~10.2
9	92.6~102.6	2.7~8.8	87.1~110.6	5.8~9.7	91.6~103.6	2.7~8.3	91.0~106.4	1.9~8.9
10	95.0~115.0	6.0~8.3	80.9~91.0	1.9~8.2	89.4~107.0	3.1~5.3	86.5~102.3	2.3~6.0
11	95.4~114.0	5.1~6.7	73.1~83.4	2.8~9.1	81.7~109.3	4.5~7.0	75.9~86.2	4.3~8.1
12	91.0~109.5	2.3~5.0	77.0~87.4	1.8~3.9	93.6~100.5	3.5~4.9	95.2~96.9	3.4~4.5
13	80.4~114.3	2.7~4.0	89.4~118.8	2.4~7.7	84.0~117.1	2.5~6.5	87.2~116.1	1.6~6.1
14	90.1~101.5	3.0~6.5	87.2~99.9	2.5~4.2	92.4~115.4	3.0~4.0	97.2~107.8	2.2~8.8
15	83.2~110.6	4.5~8.9	94.8~110.2	3.4~3.9	88.1~118.0	3.6~6.4	96.0~112.0	2.2~7.1
16	95.6~97.5	4.0~5.9	78.9~100.5	5.0~10.9	89.9~112.9	5.2~5.7	91.6~111.9	3.2~8.2
17	85.3~96.5	7.8~9.6	86.5~109.7	3.0~9.2	90.3~95.8	6.5~10.7	89.6~118.4	3.0~9.0
18	85.1~109.8	7.1~8.1	74.5~101.0	4.1~11.3	96.4~100.3	5.9~9.4	90.0~104.0	5.2~9.7
19	85.6~92.3	3.3~5.8	89.4~97.8	1.9~5.0	73.6~95.0	3.2~9.9	88.0~103.6	2.3~4.4
20	84.7~98.3	3.0~9.1	82.6~85.3	5.5~11.4	79.7~89.1	8.7~11.5	102.1~104.9	5.7~10.6
21	89.6~116.0	5.5~7.4	66.6~94.8	6.1~9.3	89.0~97.4	3.4~5.1	91.2~101.2	2.2~4.1
22	89.2~102.3	2.3~8.9	97.9~108.0	3.0~3.8	90.4~99.4	4.1~8.9	96.4~98.9	1.8~3.6
23	90.9~101.7	3.0~4.7	106.2~117.4	3.1~6.4	82.5~93.9	4.1~8.1	92.8~108.2	2.3~4.7
24	89.4~106.6	4.3~6.3	99.8~119.6	4.3~6.0	87.3~115.7	2.6~3.0	94.3~109.1	2.2~5.2
25	93.3~109.2	4.7~11.8	80.8~104.1	4.0~6.4	65.4~87.5	5.9~10.9	94.9~104.7	5.6~8.1
26	81.0~93.4	3.0~10.5	93.3~113.4	3.5~8.5	85.8~102.8	6.1~11.8	74.1~96.9	5.5~6.3
27	88.8~104.1	3.4~3.8	106.4~116.0	2.9~6.7	85.1~99.0	2.5~8.9	97.0~103.3	3.6~5.0
28	89.0~102.7	1.4~3.1	84.8~105.0	3.7~7.7	95.5~116.5	1.6~3.2	89.9~113.7	2.2~3.9
29	95.8~97.1	5.2~8.1	83.3~104.9	4.6~8.4	85.6~101.4	3.4~6.3	93.7~116.5	3.2~5.3
30	91.1~105.0	3.6~6.1	76.7~96.8	2.4~5.8	92.2~107.2	2.8~4.4	93.3~96.8	3.3~7.6
31	93.0~111.2	2.4~3.8	92.4~103.5	5.3~7.9	89.4~109.2	1.9~4.2	96.4~105.1	2.6~5.8
32	90.9~94.6	1.2~5.7	89.3~119.2	2.7~8.3	92.2~110.3	2.5~7.2	96.5~104.5	2.2~5.2
33	87.5~102.5	1.5~5.0	102.1~112.3	2.6~4.0	86.0~105.7	6.8~13.0	92.3~105.6	2.1~3.9
34	92.3~109.3	3.7~8.1	88.0~112.5	4.8~8.4	85.2~101.0	1.9~6.6	78.5~87.9	2.5~4.6
35	88.5~108.0	2.9~5.0	86.9~95.5	3.8~5.4	75.0~105.7	3.0~8.3	98.8~118.0	2.9~4.4
36	93.1~110.5	4.5~5.9	85.5~104.1	5.3~8.5	97.8~99.5	4.1~6.5	91.4~105.5	2.6~7.0
37	92.0~99.1	1.9~5.2	84.1~92.5	6.7~11.0	82.3~95.6	3.0~5.3	78.9~89.9	2.9~3.4
38	73.1~88.1	5.5~8.8	78.3~93.7	3.3~7.9	89.6~95.1	3.5~5.9	92.7~97.1	2.1~10.1
39	73.8~80.1	2.8~6.8	93.1~109.0	5.3~6.4	77.0~85.2	5.3~7.2	96.7~105.1	4.8~6.3
40	83.4~111.0	2.4~7.6	83.7~115.1	7.6~7.7	86.3~96.6	1.4~2.8	71.3~78.6	2.0~5.7
41	86.3~105.8	2.3~7.9	94.7~109.8	3.8~6.0	93.4~114.5	2.6~5.3	92.0~119.1	2.2~4.2
42	83.9~94.9	3.8~8.4	83.1~108.2	4.4~10.5	80.0~94.3	3.4~9.0	77.2~84.2	3.2~3.7
43	82.1~111.8	4.1~9.6	66.4~95.5	4.2~6.8	85.4~93.9	0.8~4.1	89.8~99.4	2.3~7.3

数均>0.99;分别以信噪比 $S/N\geq 3$ 和 $S/N\geq 10$ 计算检出限和定量限,检出限为 0.1~5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为 0.4~10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.5.2 回收率及精密度 以苹果、葡萄、香蕉、韭菜、菠菜和茄子为基质,在空白基质中添加 3 个水平的标准溶液(分别为定量限的 1,2,5 倍)进行加标回收试验,结果见

表 5。由表 5 可知,43 种杀菌剂平均回收率为 65.1%~119.8%,相对标准偏差为 0.8%~13.0%,表明该方法具有较高的准确度,满足 GB/T 27404—2008 标准要求。

2.6 实际样品分析

用试验建立的方法对市售的 212 批果蔬样品中的 43 种杀菌剂残留进行检测,结果见表 6 和图 5。由表 6

表 6 水果蔬菜样品中不同种类农药残留的检出情况
Table 6 Detection of different kinds of pesticide residues in fruits and vegetables samples

化合物	水果($n=54$)				蔬菜($n=158$)			
	均值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	最大值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	检出数量	检出率/ %	均值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	最大值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	检出数量	检出率/ %
氟吗啉	89.0	172.5	3	5.56	1.1	3.7	13	8.23
嘧菌酯	—	—	—	—	2.9	7.1	14	8.86
肟菌酯	64.6	97.4	2	3.70	7.5	35.6	16	10.13
苯酰菌胺	—	—	—	—	5.2	5.8	2	1.27
氰菌胺	0.6	0.9	2	3.70	0.7	0.7	1	0.63
双炔酰菌胺	—	—	—	—	51.4	79.9	6	3.80
唑菌胺酯	37.0	186.9	29	53.70	56.9	395.1	94	59.49
精甲霜灵	9.1	9.1	1	1.85	14.6	88.4	31	19.62
烯肟菌胺	—	—	—	—	2.8	3.0	2	1.27
烯酰吗啉	34.0	73.7	3	5.56	94.5	830.0	95	60.13
氟噻唑吡乙酮	—	—	—	—	0.9	3.1	5	3.16
噁霜灵	—	—	—	—	14.6	29.9	7	4.43
氟吡菌酰胺	79.8	239.5	5	9.26	2.0	15.8	33	20.89
吡唑菌胺	—	—	—	—	16.2	27.0	2	1.27
吡唑萘菌胺	—	—	—	—	3.8	3.8	1	0.63
氟苯吡菌胺	1.4	1.7	2	3.70	32.3	70.5	3	1.90
呋吡菌胺	—	—	—	—	11.4	107.3	43	27.22
氟啶酰菌胺	—	—	—	—	20.4	24.4	2	1.27
2-(三氟甲基)苯甲酰胺	6.2	8.2	2	3.70	1.3	1.5	2	1.27
噻呋酰胺	—	—	—	—	41.6	450.3	15	9.49
氟虫腈	1.9	6.2	5	9.26	2.0	2.1	2	1.27
氟虫腈砒	0.5	1.1	7	12.96	1.5	4.9	7	4.43
氟虫腈硫醚	0.4	0.4	2	3.70	9.2	27.5	5	3.16
噁唑菌酮	—	—	—	—	62.0	62.0	1	0.63

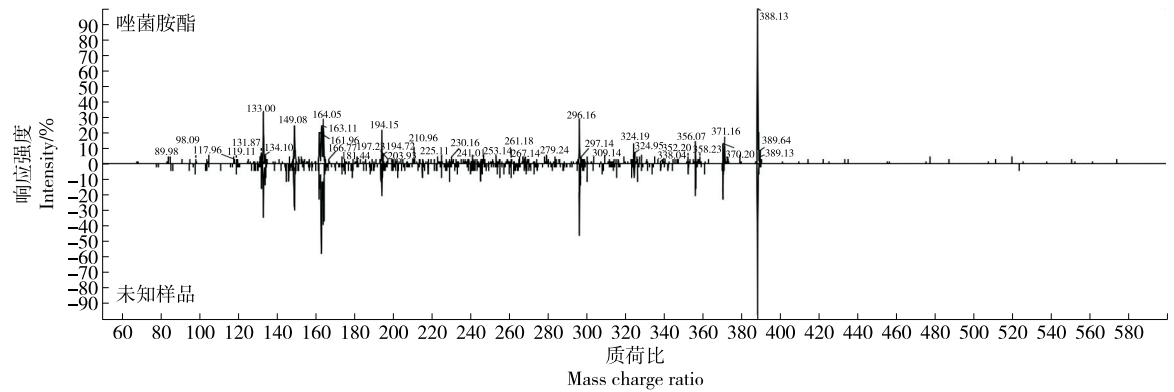


图 5 唑菌胺酯标准品与蔬菜样品中检出物的谱库对比图
Figure 5 Comparison of spectral library of pyraclostrobin standard and vegetable samples

可知,水果、蔬菜中分别检出 12,24 种农药残留。辣椒中检出的氟虫腈硫醚含量为 $27.5 \mu\text{g}/\text{kg}$,存在超标现象。氟菌胺、吡唑萘菌胺、噁唑菌酮、苯酰菌胺、烯炔菌胺、吡唑菌胺、氟啶酰菌胺、2-(三氟甲基)苯甲酰胺、氟虫腈和氟苯吡菌胺无相关检测标准。唑菌胺酯在水果和蔬菜样品中检出率分别为 53.70% 和 59.49%,将阳性的唑菌胺酯蔬菜样品与所建标准谱库进行比对(图 5),其平均匹配率 $> 70\%$,说明试验方法可用于果蔬中 43 种杀菌剂残留检测。

3 结论

研究建立了 QuEChERS 结合液相色谱串联三重四级杆复合线性离子阱质谱法快速测定蔬菜和水果中 43 种杀菌剂残留的检测方法。结果表明,该方法快速简便、定性能力强,适用于蔬菜和水果中 43 种杀菌剂的筛查确证和定量检测,亦可将其应用至其他食品基质及化合物的定性定量检测中。研究未能对 43 种杀菌剂的每日容许摄入量进行风险评估,后续可从慢性暴露风险、累积暴露风险、危险系数和复合风险指数进行深入研究,以期对农药残留进行综合评估。

参考文献

- [1] 柏亚罗. 琥珀酸脱氢酶抑制剂(SDHI)类杀菌剂研发进展及其重点产品评析[J]. 世界农药, 2022, 44(12): 6-25.
BAI Y L. R & D progress of succinate dehydrogenase inhibitor (SDHI) fungicides and introduce of key products [J]. World Pesticide, 2022, 44(12): 6-25.
- [2] 刘翠玲, 张冉, 杨桂玲, 等. 三唑类杀菌剂在蔬菜中的残留分布及对不同人群的累积性膳食摄入风险[J]. 农药学报, 2021, 23(6): 1 194-1 204.
LIU C L, ZHANG R, YANG G L, et al. Residues distribution of triazole fungicides in vegetables and cumulative dietary intake risk to different populations[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2021, 23(6): 1 194-1 204.
- [3] 穆姣姣, 崔相勇, 王岩松, 等. 液相色谱—串联质谱法测定蔬菜、水果中 4 种唑类杀菌剂的残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2019, 55(1): 104-107.
MU J J, CUI X Y, WANG Y S, et al. Determination of four oxazole fungicides in vegetables and fruits by LC-MS/MS [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2019, 55(1): 104-107.
- [4] 徐鹏, 赵建珍, 闫伟伟, 等. QuEChERS-超高效液相色谱—串联质谱法测定蔬菜中 9 种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂[J]. 食品工业科技, 2021, 42(7): 289-295.
XU P, ZHAO J Z, YAN W W, et al. Determination of 9 strobilurin fungicides in vegetables by QuEChERS-ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(7): 289-295.
- [5] 张瑶, 吴龙国, 马桂娟, 等. 气相色谱—串联质谱结合固相萃取技术同时测定番茄和黄瓜中 10 种杀菌剂[J]. 食品与机械, 2020, 36(7): 67-71.
ZHANG Y, WU L G, MA G J, et al. Simultaneous determination of 10 kinds of fungicides in tomatoes and cucumbers by GC-MS/MS combined with solid phase extraction [J]. Food & Machinery, 2020, 36(7): 67-71.
- [6] 田金凤, 尚远宏. QuEChERS-UPLC-MS/MS 法测定热带和亚热带水果中 5 种三唑类杀菌剂[J]. 中国酿造, 2021, 40(3): 177-180.
TIAN J F, SHANG Y H. Determination of 5 kinds of triazole fungicides residues in tropical and subtropical fruits by QuEChERS with UPLC-MS/MS [J]. China Brewing, 2021, 40(3): 177-180.
- [7] 门雪, 陈辉, 吴兴强, 等. 改进的 QuEChERS 法结合液相色谱—高分辨质谱筛查热带水果中 33 种新烟碱类杀虫剂及杀菌剂[J]. 分析测试学报, 2022, 41(6): 820-826.
MEN X, CHEN H, WU X Q, et al. Screening of 33 neonicotinoid insecticides and fungicides in tropical fruits by liquid chromatography-high resolution mass spectrometry with a modified QuEChERS method [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2022, 41(6): 820-826.
- [8] 周佳, 何丹, 王炳志, 等. 胶体金免疫层析法同时检测果蔬中克百威、水胺硫磷、百菌清及虫酰肼的应用研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(19): 7 606-7 610.
ZHOU J, HE D, WANG B Z, et al. Application research on the simultaneous determination of carbofuran, hydrocarphos, chlorothalonil and tebufenozide in fruits and vegetables by colloidal gold immunochromatography [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021, 12(19): 7 606-7 610.
- [9] 叶茂, 沈晓玲, 陈青舟, 等. 胶体金免疫层析法同时检测果蔬中四种农药残留[J]. 食品工业科技, 2023, 44(6): 300-308.
YE M, SHEN X L, CHEN Q Z, et al. Simultaneous determination of four pesticide residues in fruits and vegetables by colloidal gold immunochromatography [J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(6): 300-308.
- [10] 赵凌燕, 金靓怡, 朱文博, 等. 基于上转换—磁分离免疫荧光法检测蔬菜中的多菌灵[J]. 天津师范大学学报(自然科学版), 2023, 43(3): 40-45.
ZHAO L Y, JIN J Y, ZHU W B, et al. Detection of carbendazim in vegetables based on upconversion-magnetic separation immunofluorescence method [J]. Journal of Tianjin Normal University (Natural Science Edition), 2023, 43(3): 40-45.
- [11] 黄丹萍, 熊晓辉, 陈斌, 等. 高效液相色谱法检测贡梨中甲基硫菌灵及其代谢物多菌灵残留量[J]. 现代食品, 2022, 28(20): 225-228.
HUANG D P, XIONG X H, CHEN B, et al. Determination the residue of methyl sulfate and its metabolite carbendazim in gong pear by high performance liquid chromatography [J]. Modern Food, 2022, 28(20): 225-228.
- [12] 闫晓宁, 李承睿. 基于固相萃取—高效液相色谱法测定番茄

- 中三唑类杀菌剂残留[J]. 合成材料老化与应用, 2022, 51(6): 41-44.
- YAN X N, LI C R. Determination of triazole fungicide residues in tomato based on solid phase extraction-high performance liquid chromatography[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2022, 51(6): 41-44.
- [13] 刘炜, 刘行, 张富丽, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法快速测定黄瓜中 8 种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的残留[J]. 食品科技, 2020, 45(11): 306-311.
- LIU W, LIU X, ZHANG F L, et al. Determination of eight strobilurin fungicide residues in cucumber by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Science and Technology, 2020, 45(11): 306-311.
- [14] 陈景春. 液相色谱—串联质谱法测定番茄和黄瓜中敌菌灵残留量[J]. 食品与机械, 2019, 35(11): 75-78.
- CHEN J C. Determination of anilazine in tomatoes and cucumbers by LC-MS/MS[J]. Food & Machinery, 2019, 35(11): 75-78.
- [15] 李巧莲, 罗景阳, 张宏宏, 等. 多壁碳纳米管改进 QuEChERS-液相色谱—串联质谱法测定豆类中 12 种酰胺类杀菌剂残留量[J]. 粮食与油脂, 2023, 36(1): 157-162.
- LI Q L, LUO J Y, ZHANG H H, et al. Determination of 12 amide fungicides in legumes by multi-walled carbon nanotubes QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Cereals & Oils, 2023, 36(1): 157-162.
- [16] 张周莉, 黎东, 罗斯, 等. 超高效液相色谱—三重四极杆质谱法测定黄瓜中双炔酰胺菌胺残留[J]. 食品与机械, 2023, 39(11): 72-78.
- ZHANG Z L, LI D, LUO S, et al. Determination of mandipropamid residues in cucumber by UPLC-MS[J]. Food & Machinery, 2023, 39(11): 72-78.
- [17] 康兆广, 李梓源, 李延臻, 等. 气相色谱—三重四级杆串联质谱法测定易腐果蔬中的环酰菌胺残留量[J]. 中国果菜, 2022, 42(9): 10-15.
- KANG Z G, LI Z Y, LI Y Z, et al. Determination of fenhexamid residues in fruits and vegetables by GC-MS/MS[J]. China Fruit & Vegetable, 2022, 42(9): 10-15.
- [18] 张倩, 刘燕嶙, 童跃聪, 等. QuEChERS 结合气相色谱—串联质谱法测定果蔬中 13 种新型酰胺类杀菌剂[J]. 中国食品工业, 2023(4): 78-83.
- ZHANG Q, LIU Y D, TONG Y C, et al. Determination of 13 new amide fungicides in fruits and vegetables by QuEChERS combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. China Food Industry, 2023(4): 78-83.
- [19] 毕思远, 曹涛, 朱志强, 等. QuEChERS-气相色谱—串联质谱法测定葡萄等浆果中 7 种酰胺类杀菌剂残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2020, 56(9): 955-959.
- BI S Y, CAO T, ZHU Z Q, et al. QuEChERS-GC-MS/MS determination of residual amount of 7 amide fungicides in berries [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2020, 56(9): 955-959.
- [20] 高洁, 陈达伟, 赵云峰. 分散微固相萃取—超高效液相色谱—高分辨质谱法测定葡萄酒和啤酒中多菌灵和噻菌灵[J]. 色谱, 2018, 36(2): 143-149.
- GAO J, CHEN D W, ZHAO Y F. Determination of carbendazim and thiabendazole in wine and beer by ultra high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry coupled with dispersive micro solid-phase extraction[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(2): 143-149.
- [21] 赵妍, 辛少鲲, 杨军, 等. 测定果汁饮料中甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂残留量的超高效液相色谱—高分辨质谱法[J]. 中国卫生工程学, 2020, 19(6): 803-807.
- ZHAO Y, XIN S K, YANG J, et al. Determination of strobilurin fungicides in fruit juice beverages by ultra-high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Public Health Engineering, 2020, 19(6): 803-807.
- [22] 张朋杰, 张宪臣, 李云松, 等. QuEChERS 结合超高效液相色谱—四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法快速测定禽畜肉中 157 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(16): 5391-5400.
- ZHANG P J, ZHANG X C, LI Y S, et al. Rapid determination of 157 kinds of pesticide residues in livestock and poultry meat by QuEChERS combined with ultra performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2022, 13(16): 5391-5400.
-
- (上接第 16 页)
- [18] 彭慧群, 徐小刚, 陈昭月, 等. 红缘拟层孔菌多糖分离纯化、结构表征及其免疫活性分析[J]. 食品与生物技术学报, 2019, 38(3): 152-159.
- PENG H Q, XU X G, CHEN Z Y, et al. Isolation, purification, structural characterization and immunological activity of *Fomitopsis pinicola* polysaccharides[J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2019, 38(3): 152-159.
- [19] 粟思源. 美国柄牛肝菌的鉴定及其多糖(BRS-X)的结构鉴定、免疫活性及抗肿瘤活性机制的研究[D]. 南充: 西华师范大学, 2019: 14-15.
- SU S Y. Identification of *Boletus reticulatus* Schaeff and studies on structure identification, immunological activity and the mechanism of anti-tumor activity of the polysaccharide (BRS-X) [D]. Nanchong: China West Normal University, 2019: 14-15.
- [20] 伍燕, 朱家豪, 汪伟, 等. 暗褐网柄牛肝菌多糖 AHP 分离纯化和结构研究[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(8): 92-96.
- WU Y, ZHU J H, WANG W, et al. Isolation, purification and structural elucidation of AHP polysaccharide from *Phlebopus portentosus*[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(8): 92-96.