

农药虫酰肼的残留检测方法研究进展

张培锋¹, 李建辉², 华萍³, 卫世乾⁴

(1. 许昌市环境监测站, 河南 许昌 461000; 2. 平顶山职业技术学院, 河南 平顶山 467000;
3. 郑州大学 西亚斯国际学院, 河南 新郑 451150; 4. 许昌学院 学报编辑部, 河南 许昌 461000)

摘要:近年来,随着杀虫剂虫酰肼的广泛使用,其残留问题也日益突出。农药虫酰肼的残留检测方法主要有气相色谱法、液相色谱法、气相色谱-质谱法、液相色谱-质谱法等。在介绍各种检测方法的原理和操作过程的基础上,阐述了各种方法在水果、蔬菜、水稻等农作物中的应用,并对农药残留检测技术的发展前景进行展望,以有助于推动农药残留检测方法的进一步发展。

关键词:虫酰肼; 农药残留; 检测方法; 研究进展

Research Progress on Analytical Methods of Tebufenozide Residues

ZHANG Pei-feng¹, LI Jian-hui², HUA Ping³, WEI Shi-qian⁴

(1. Xuchang Environmental Monitor Station, Xuchang 461000, Henan, China; 2. Pingdingshan Vocational Technical College, Pingdingshan 467000, Henan, China; 3. SIAS International College, Zhengzhou University, Xinzheng 451150, Henan, China; 4. Editorial Department of Journal, Xuchang University, Xuchang 461000, Henan, China)

Abstract: In recent years, the widespread use of pesticides tebufenozide causes the prominent problems. There were mainly gas chromatography, liquid chromatography, gas chromatography with tandem mass spectrometry (GC/MS), liquid chromatography with tandem mass spectrometry (LC/MS) about residues analytical methods of pesticide tebufenozide. On the basis of introducing principles and operating procedures, application of various methods were expounded in crops of fruit, vegetables, rice and prospect for development of residues analytical methods of pesticide were forecasted. It helps promote further develops of residues analytical methods of pesticide.

Key words: tebufenozide; pesticide residues; analytical methods; research progress

引文格式:

张培锋, 李建辉, 华萍, 等. 农药虫酰肼的残留检测方法研究进展[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(16): 207-212

ZHANG Peifeng, LI Jianhui, HUA Ping, et al. Research Progress on Analytical Methods of Tebufenozide Residues[J]. Food Research and Development, 2019, 40(16): 207-212

虫酰肼 (tebufenozide), 又名米满, N-叔丁基-N-(4-乙基苯甲酰基)-3,5-二甲基苯酰肼, 为白色固体, 相对密度为 1.03 (20 °C), 在水中溶解度为 1 mg/L (25 °C), 微溶于有机溶剂, 是一种内吸性的双酰基肼类昆虫生长调节剂, 原理是通过干扰害虫的正常发育, 从而诱使害虫过早蜕皮而死^[1], 具有高效、低毒、选

择性强等特点, 因此广泛应用于水果、蔬菜、水稻等农作物的病虫害防治。我国对虫酰肼在蔬菜、水果等农作物中的最大残留限量值 (maximum residue limit, MRL) 都有具体规定。由于虫酰肼会在土壤、水体及农产品中富集, 所以通常先采用各种前处理方法, 如快速、简便、节约、高效、安全的检测方法 (quick, easy, cheap, rugged, safe, QuEChERS), 也可以是氨基固相萃取法 (NH₂ solid phase extraction, NSPE)、分散固相萃取法 (dispersive solid phase extraction, DSPE) 等对样品进行处理, 然后使用气相色谱法 (gas chromatography,

作者简介: 张培锋 (1974—), 男 (汉), 高级工程师, 学士, 研究方向: 环境监测、污染防治及环境管理。

* 通信作者: 卫世乾, 男, 副编审, 硕士, 研究方向: 材料合成与分析。

GC)、气相色谱-质谱法(gas chromatography with tandem mass spectrometry, GC-MS)、液相色谱法(liquid chromatography, LC)、液相色谱-质谱法(liquid chromatography with tandem mass spectrometry, LC-MS)等对虫酰肼的残留及消解动态进行分析研究。

1 气相色谱法

气相色谱法是以气体为流动相,样品在色谱柱固定相中分离检测,通过分析扫描色谱图进行定性和定量,具有分离效率高、速度快、用量少、灵敏度高等特点,但样品在前处理过程中需衍生化,操作步骤繁琐,试剂毒性大,不利于大批量样品的检测分析。

Magdalena Słowik-Borowiec 等^[2]先采用 QuEChERS 对样品进行前处理,然后通过带微电子捕获和氮磷检测器的气相色谱仪,对葡萄和葡萄酒中的 131 种农药残留进行分析,平均回收率为 72%~113%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) $\leq 20\%$,在添加浓度为 0.009 mg/kg~0.023 mg/kg 范围内具有良好的线性关系,相关系数(R^2) ≥ 0.99 。

2 气相色谱-质谱法

气相色谱-质谱法就是采用气相色谱法分离样品,然后使用质谱手段进行分析检测。该方法与气相色谱法缺点相同,但是优点更多,不仅能够有效排除杂质干扰,而且可以实现多种农药残留的同时定性、定量检测。

为分析新鲜食品中的 81 种多类杀虫剂,AR-REBQLA F J 等^[3]采用气相色谱-化学电离和电子回旋串联质谱法,结果表明,平均回收率为 73%~108%,相对标准偏差 $< 22\%$,定量限低于欧洲规定的最高检测标准;而且该方法还成功应用于超过 4 000 种实际样品的检测分析。

3 液相色谱法

液相色谱法以液体为流动相,在固定相色谱柱中分离后,进入检测器进行检测。与气相色谱法相比,LC 能有效避免易挥发性和热不稳定性农药的高温分解现象。随着科技的快速发展,高效液相色谱法和超高效液相色谱法得到广泛应用。

3.1 残留分析

3.1.1 单一农药的残留分析

刘惠敏等^[4]将样品经乙腈提取,弗罗里硅土小柱净化,实现了样品的快速制备;高效液相色谱(high efficiency liquid chromatography, HPLC)法检测结果表明,虫酰肼在 1.0 mg/L~100 mg/L 范围内,质量浓度与色谱

峰面积呈显著的线性关系,线性相关系数为 0.99;最低检出量为 0.2 ng;在田水、土壤、水稻植株、稻壳和糙米中的最低检出浓度均为 0.05 mg/kg;平均回收率为 86.64%~105.26%,最大变异系数为 5.97%;该方法简便、快速、准确,各项指标均符合残留分析要求。石春红等^[5]采取将样品经丙酮提取,正己烷反相萃取,硅胶柱、胺基柱二次净化,以甲醇-水(75:25,体积比)为流动相,用 XDB-C18 柱,高效液相色谱仪配合紫外检测器对茎椰菜样品进行分离和测定,当虫酰肼添加浓度为 0.05、0.2、1 mg/kg 时,平均加标回收率为 86.0%~93.4%,变异系数为 1.56%~4.88%,最低检出限为 0.01 mg/kg;不仅能够有效去除杂质干扰,而且灵敏度高、准确性好;由于样品预处理中硅胶柱的安装有难度,且容易影响柱效,计划改用成品硅胶小柱。

3.1.2 多种农药的残留分析

贺敏等^[6]将样品用乙腈提取,弗罗里硅土小柱净化,不仅能够排除干扰,减少操作环节,而且能减少有机溶剂用量;采用高效液相色谱仪分离,结合二极管阵列检测器的多波长模式,于 234、281 nm 两种波长分别检测大白菜和土壤中虫酰肼和辛硫磷,外标法定量;平均回收率为 77.18%~107.27%,相对标准偏差为 1.50%~8.83%;虫酰肼和辛硫磷在大白菜和土壤中的最低检测质量分数为 0.01、0.02 mg/kg。该方法的灵敏度不仅有明显提高,而且准确度、精密度符合国际相关标准,适合大批量样品的同时检测。

章虎等^[7]先将样品以酸化甲醇高速匀浆提取,正己烷去除脂类杂质,二氯甲烷反萃取去除亲水性杂质,再经氟罗里硅土柱层析净化,效果显著;然后采用甲醇-水(75:25,体积比)为流动相,利用 Agilent HC-C18 柱和紫外检测器(检测波长:230 nm),通过 HPLC 进行分离测定,蔬菜(甘蓝、青菜和番茄)中虫酰肼、甲氧虫酰肼和呋喃虫酰肼的平均添加回收率为 76.9%~105%,相对标准偏差(RSD, n=5)小于 10%,最低检出浓度为 0.05 mg/kg;该方法符合残留分析要求。

为了提高方法的灵敏度,董静等^[8]将 QuEChERS 的提取及净化进行改进,适当加入初级次级胺(primary secondary amine, PSA)粉、石墨炭黑粉、十八烷基三甲氧基硅烷和氨丙基粉,并在净化前氮吹浓缩;然后以乙腈-水为流动相,流速为 1.0 mL/min 时进行梯度洗脱,结合 HPLC 采用 269、240 nm 双波长,实现了对蔬菜中吡虫啉、虫酰肼、阿维菌素和噻螨酮 4 种农药的同时检测;检出限分别为:吡虫啉 0.02 mg/kg、虫酰肼 0.02 mg/kg、阿维菌素 0.10 mg/kg、噻螨酮 0.05 mg/kg;在添加浓度为 0.05 mg/kg~1.0 mg/kg 范围内,回收率均

为 80%~100%, 相对标准偏差为 1%~10%, 结果令人满意。

3.2 动态分析

对于虫酰肼和呋喃虫酰肼在土壤中的检测方法及其残留动态, 周航等^[9]采用乙腈提取, 氨基柱固相萃取净化, 经有机膜过滤进样后, 采用液相色谱法进行检测, 回收率分别为 83.0%~100.5% 和 87.0%~109.5%, 相对标准偏差在 1.9%~10.2%; 最终残留量都较低, 施药 1 h 后土壤中的残留量最大, 时间延长残留量逐渐减少, 农药在砂质土壤中降解速度明显快于砂土, 属易降解农药; 降解行为主要受土壤理化性质和农药本身特性的影响, 即土壤有机质含量高, 对农药吸附和净化能力强, 降解与阳离子交换量之间无明显相关性; 该方法简单、快速, 其准确度和精密度均能满足农药残留分析要求。

为评价虫酰肼在水稻及稻田中的残留动态和生态安全性, 杨仁斌等^[10]先将样品经乙腈提取, 二氯甲烷萃取, 弗罗里硅土-活性炭柱固相萃取净化, 然后采用高效液相色谱-紫外检测法进行分析; 在稻米、稻田水、土壤、水稻植株和稻壳的空白样品中, 虫酰肼的平均回收率为 86.79%~110.47%, 变异系数为 1.39%~6.08%; 消解过程符合一级化学反应动力学方程: $C_t = C_0 e^{-kt}$, 消解半衰期分别为 3.73 d~9.05 d、7.76 d~13.32 d、3.14 d~7.31 d, 属于易降解农药; 稻米中虫酰肼的最高残留量为 0.103 mg/kg, 低于我国规定的最大残留限量 2 mg/kg, 收获的糙米可以安全食用。

4 液相色谱-质谱法

液相色谱-质谱法就是将液相色谱法分离与质谱法定性相联用的分析方法。该方法具有分析范围广、灵敏度高、选择性好、结果准确可靠等优点, 可用于分析强极性、相对分子质量大、难挥发、热稳定差的化合物, 以及复杂样品中农药残留的检测, 但该方法存在检测成本高、仪器普及性低、无法进行有效识别的缺点。

4.1 残留分析

4.1.1 单一农药的残留分析

QuEChERS 结合高效液相色谱-串联质谱法可用于单一农药的残留分析。王晓晗等^[11]以乙酸乙腈溶液 (1:99, 体积比) 为提取剂, 经高速匀浆提取, N-丙基乙二胺和十八烷基硅烷净化, 以乙腈-乙酸-水溶液 (梯度洗脱) 为流动相, 经 ACQUITY UPLC BEH C18 柱 (100 mm×2.1 mm, 粒度 1.7 μm) 分离后, 采用 HPLC-MS 法对动物源性食品中的虫酰肼残留进行检测, 外标法定量, 相关系数 (r^2) 为 0.993 3, 最低检出限为

1 μg/kg; 平均回收率为 79.0%~103.0%, 相对标准偏差小于 10% (n=6)。吕鹏等^[12]将玉米样品经含 1% 乙酸的乙腈溶液提取, N-丙基乙二胺、石墨化炭黑和十八烷基硅烷净化, ACQUITY UPLC BEH C18 (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) 柱分离, 以 0.1% 乙酸水溶液和乙腈作为流动相进行梯度洗脱, 采用 HPLC-MS 法检测, 外标法定量; 当虫酰肼在 4 ng/mL~100 ng/mL 范围时线性关系良好, 相关系数为 0.993 3; 平均回收率为 85.5%~105.0%, 相对标准偏差小于 10.1%, 检出限为 0.001 mg/kg; 该方法操作简便、灵敏准确, 检测结果能够满足欧盟等国家和地区规定的残留标准。

4.1.2 多种农药的残留分析

液相色谱-质谱联用法结合 QuEChERS 适用于葱属蔬菜、水果及动物食品中多种农药的残留分析。丁葵英等^[13]采用 LC-MS/MS 来检测葱属蔬菜中噻虫啉、噻虫胺、吡虫啉、多菌灵和虫酰肼 5 种农药的残留量; 样品用正己烷饱和的乙腈提取, QuEChERS 法净化, 外标法定量; 5 种农药在 10 μg/L~200 μg/L 范围内线性关系较好 ($r^2 > 0.99$); 平均回收率为 77.3%~104.1%; 定量限均满足国际要求。辜雪英等^[14]将柑橘样品用 1% (体积分数) 乙酸-乙腈溶液提取定容, 经 N-丙基乙二胺和十八烷基硅烷净化, 在 60 °C 氮气吹至近干后采用 LC-MS/MS 分析, 电喷雾正离子源模式多反应监测检测, 测定下限 (10S/N) 为 0.005 mg/kg, 加标回收率为 77.1%~90.1%, 相对标准偏差 (n=5) 均小于 13%; 该方法简单快速、灵敏准确, 能满足农药残留检测要求。通过 QuEChERS 和 LC-MS/MS 联用方法, 也可以分别对大麻^[15]、蜂蜜^[16]、动物食物^[17]以及^[18]牛奶中的多种农药进行检测。

辛辣蔬菜及大葱可以采用分散固相萃取法进行前处理。前处理可以弱化大葱样品的基质效应, 减少空白基质的筛查和基质标准溶液的配制, 并且直接进行定量分析。钱鸣蓉等^[19]将样品经乙腈提取, 盐析浓缩, 弗罗里硅土柱色谱净化后, 采用 LC-MS/MS 分析 5 种双酰肼农药, 试验证明, 柱净化后无明显的基质效应, 5 种双酰肼的添加浓度为 0.002 mg/kg~0.2 mg/kg, 回收率为 72.6%~95.5%, 相对标准偏差 (n=5) 小于 15%; 检出限为 0.5 μg/kg, 定量限为 2 μg/kg。辛辣蔬菜中含有咪鲜胺、异菌脲、虫酰肼、噻虫啉、涕灭威、涕灭威亚砷和涕灭威砷等 7 种农药, 凝胶渗透色谱可分离净化杂质, 混合 PSA 和 NH₂ 粉可吸附色素、有机酸等。丁葵英等^[20]将样品经乙腈提取, 氮气吹干, 环己烷-乙酸乙酯 (体积比, 1:1) 溶液溶解后, 凝胶渗透色谱与 DSPE 结合进行净化, 反相高效液相色谱柱分离, 采用

LC-MS/MS 在分时段多反应监测模式下进行测定,外标法定量,7种农药在 0.005 $\mu\text{g/mL}$ ~2.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性关系均良好(r^2 为 0.995~0.999),检出限和定量限符合国际限量要求;平均回收率为 60%~120%,相对标准偏差不大于 5.0%。该方法准确率、灵敏度高,净化效果好,结果满意。

高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)也可以应用于果蔬中的多种农药残留分析。丁葵英等^[21]首先对提取溶剂、微波消解、净化方法进行研究,然后采用分散固相萃取法净化,HPLC-MS/MS 在不同时段多反应监测模式下对大葱中的虫酰肼、涕灭威及其衍生物进行测定,外标法定量,当乙腈为提取剂时,4种农药在 10 $\mu\text{g/L}$ ~120 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好,定量限均低于 10 $\mu\text{g/kg}$;在 10 $\mu\text{g/kg}$ 的加标水平下,平均回收率为 60%~110%,相对标准偏差小于 5.0%;该方法操作简便快速,定量准确,干扰小,能用于大葱基质中虫酰肼、涕灭威及其衍生物等农药残留的检测。

果蔬样品先采用 QuEChERS 法,经含 1%乙酸的乙腈溶液提取,混合吸附剂乙二胺-N-丙基硅烷和十八烷基硅烷键合相(C18)基质分散净化,再使用 HPLC-MS/MS 测定,氯虫苯甲酰胺、氰氟虫腙、氟虫双酰胺、环虫酰肼、虫酰肼和甲氧虫酰肼 6 种杀虫剂在 1 $\mu\text{g/L}$ ~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好,相关系数为 0.999 8 和 0.999 9,方法定量限为 0.29 $\mu\text{g/kg}$ ~3.49 $\mu\text{g/kg}$,检出限为 0.088 $\mu\text{g/kg}$ ~1.05 $\mu\text{g/kg}$;在 5 $\mu\text{g/kg}$ ~50 $\mu\text{g/kg}$ 范围内,平均添加回收率为 81.1%~105.1%,相对标准偏差为 2.8%~8.5%,该方法灵敏更高,准确性更好,能满足国内外规定的残留标准^[22]。国外通常采用改良的 QuEChERS 法净化,HPLC-MS/MS 对甘蓝菜^[23]、梨子^[24]、黄金浆果^[25]、甜椒^[26]中的多种农药进行检测。

王超等^[27]将生姜经乙腈提取,氨基固相萃取柱净化处理后,以 Inertsil C18 柱分离,采用多反应监测正离子模式检测,HPLC-MS/MS 法同时测定生姜中涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒和虫酰肼的残留量,浓度为 30 $\mu\text{g/L}$ ~300 $\mu\text{g/L}$ 时线性关系良好,相关系数(r^2)为 0.999 6~0.999 8;平均回收率为 88.6%~99.9%,相对标准偏差均小于 10%;检出限为 0.9 $\mu\text{g/kg}$ ~5.2 $\mu\text{g/kg}$;该方法不仅有效解决了复杂基质的干扰,而且准确、灵敏、重现性好,适合多种农药残留的同时检测。

超高效液相色谱-串联质谱法也在农药残留分析中得到应用。陈丽娜等^[28]以传统中药人参(含 46 种农药残留)为研究对象,使用基质固相分散(matrix solid phase dispersion, MSPD)前处理,即分别采用 N-丙基乙二胺和乙腈作为 MSPD 的分散剂和洗脱剂,采用正

负离子同时扫描,利用超高效液相色谱-串联质谱在分时段多反应监测模式下进行定量和定性分析。大部分农药在 5 $\mu\text{g/kg}$ ~500 $\mu\text{g/kg}$ 范围内线性关系良好,平均添加回收率值为 70%~110%,相对标准偏差小于 15%($n=3$),定量限小于 0.01 mg/kg 。陈意光等^[29]采用乙腈和乙酸乙酯混合溶剂提取蕃茄、凉茶样品,先将蜂蜜和米粉样品用水溶解,然后用混合溶剂提取,用乙腈提取牛奶样品,苹果汁样品高速离心后取上层清液;在正离子模式下待测液用电喷雾电离-串联质谱仪测定,检出限为 0.01 $\mu\text{g/kg}$ ~2 $\mu\text{g/kg}$,平均回收率为 68.4%~129%。方法准确、高效、选择性好、灵敏度高。Gabriela Castro^[30]采用 SPE 结合超高效液相色谱-串联质谱法对葡萄酒中 50 种农药残留进行检测,定量限小于 1 ng/mL 。

4.2 动态分析

为分析虫酰肼在苹果及土壤中的消解动态和最终残留,王旭等^[31]采用田间试验和液质联用方法进行检测,结果表明:虫酰肼在苹果中的回收率为 94.4%~106.0%,相对标准偏差为 1.4%~3.6%;在土壤中的回收率为 93.0%~105.6%,相对标准偏差为 1.1%~2.6%;虫酰肼在苹果及土壤中的残留降解都较快,半衰期分别为 3.16 d~4.63 d 和 4.81 d~5.77 d,属于易降解农药;最终残留量分别为 0.01 mg/kg ~1.32 mg/kg 、0.01 mg/kg ~3.78 mg/kg ,残留量可能与地理条件、气候条件、降雨量和土壤等因素有关;而且虫酰肼在苹果中的膳食摄入风险是可以接受的。

花菜中定虫隆、虫酰肼和茚虫威 3 种农药的残留消解动态规律,朱烈等^[32]先将样品经乙腈提取,PSA 净化,氮气吹干,用 1 mL 0.1%甲酸溶液/乙腈(8:2,体积比)定容,以提高提取效果,然后采用液相串联质谱测定,外标法进行定量;在 10 $\mu\text{g/kg}$ ~1 000 $\mu\text{g/kg}$ 添加范围内,添加回收率为 70.5%~98.4%,变异系数为 5.9%~9.1%,检出限分别为 2.5、0.25 $\mu\text{g/kg}$ 和 0.5 $\mu\text{g/kg}$;通过田间试验法发现 3 种农药在花菜中均可快速消解,降解动态规律符合动力学曲线,消解半衰期分别为 2.6、4.2 d 和 1.7 d,在花菜生产中可以安全应用;该方法简便、快速、重现性好、准确度高,实用性较强。

5 多种检测方法同时使用

为实现多种农药残留的同时快速测定,通常将各种前处理方法与多种检测方法相结合。Satoshi T 等^[33]将样品经水浸润、乙腈提取,C18、GCB/PSA 柱净化后,通过 GC-MS/MS、LC-MS/MS 对食品中 99 种农药残留进行测定,虫酰肼的检出限为 0.01 mg/kg 。María D. Gil

García^[34]样品经 QuEChERS 进行处理后,采用气相色谱/串联四级杆质谱、液相色谱/串联四级杆质谱对蜂蜜生产和农业用地中的 260 种农药残留, Despo Louca Christodoulou 等^[35]采用 GC、LC、气相色谱串联质谱法、液相色谱串联质谱法对水果和蔬菜中的 243 种农药残留进行检测;而 Pingping Li 等^[36]则采用 GC-MS/MS、UHPLC-MS/MS 对绿色和成熟的芒果中 113 种农药残留进行检测,平均回收率为 70%~120%,相对标准偏差<20%,定量限<10 μg/kg。

6 结论

本文首先对农药虫酰肼的残留检测方法(气相色谱法、液相色谱法、气相色谱-质谱法、液相色谱-质谱法等)的原理和操作过程进行介绍,然后阐述了各种方法在水果、蔬菜、水稻等农作物中的具体应用。

各种方法均有自己的优缺点和使用范围。由于大型检测技术如气相色谱、高效液相与质谱联用技术比单种技术更具优越性,所以得到广泛应用,但目前的检测方法仍存在如价格昂贵、前处理复杂,难以实现方便快捷检测等缺点。未来必须研究开发超快速、便携式仪器^[37],或创建更加简便快速、高通量的检测方法,以提高其精准性、选择性和灵敏性^[38]。

参考文献:

- [1] 陈吉祥,任相亮,姜伟丽,等.双酰肼类昆虫生长调节剂的作用机理及对甜菜夜蛾的防治现状简述[J].农药,2018,57(5): 316-320
- [2] Magdalena Słowik-Borowiec, Ewa Szpyrka. Multiresidue Analysis of Pesticides in Wine and Grape Using Gas Chromatography with Microelectron Capture and Nitrogen-Phosphorus Detection [J]. Food Analytical Methods, 2018, 4: 1-15
- [3] ARREBQLA F J, MARTINEZ VIDAL J, MATEUSANCHEZ M, et al. Determination of 81 multiclass pesticides in fresh food stuffs by a single injection analysis using gas chromatography-chemical ionization and electron ionization tandem mass spectrometry [J]. Anal Chim Acta, 2003, 484(2): 167-180
- [4] 刘惠敏,侯红敏,卢征,等.虫酰肼在水稻及其环境系统中的残留分析方法[J].现代农药,2011,10(5): 48-50
- [5] 石春红,施燕萍,许庆炎,等.高效液相色谱法检测茎椰菜中虫酰肼残留量[J].食品科技,2010,35(6): 301-303
- [6] 贺敏,贾春虹,陈莉,等.高效液相色谱法测定大白菜中虫酰肼和辛硫磷的残留量[J].农药,2011,50(12): 912-914
- [7] 章虎,吴俐勤,谢磊,等.高效液相色谱法测定甘蓝、青菜和番茄中虫酰肼、甲氧虫酰肼和吡虫啉残留[J].现代科学仪器, 2006(3): 55-58
- [8] 董静,宫小明,张立,等.QuEChERS-高效液相色谱法检测蔬菜中的吡虫啉、虫酰肼、阿维菌素和噻嗪酮[J].分析实验室,2008, 27(3): 91-94
- [9] 周航,王京文,汪万山,等.虫酰肼和吡虫啉在土壤中的检测方法及其残留动态[J].浙江农业学报,2011,23(6): 1182-1186
- [10] 杨仁斌,蒋诗琪.虫酰肼的稳定性和在水稻及环境中的消解、残留研究[D].长沙:湖南农业大学,2015
- [11] 王晓晗,刘鹏,杨晨,等.QuEChERS-HPLC-MS/MS 测定动物源性食品中虫酰肼残留量[J].化学工程师,2017(12): 37-40
- [12] 吕鹏,田丰,宋文成,等.高效液相色谱-串联质谱法测定玉米中虫酰肼残留量[J].食品安全质量检测学报,2017,8(2): 416-420
- [13] 丁葵英,许文娟,郭礼强,等.液相色谱-串联质谱法测定葱蒜蔬菜中的噻虫嗪、多菌灵等 5 种农药的残留量[J].食品科学和生物技术杂志,2016,35(4): 424-428
- [14] 辜雪英,仇满珍.液相色谱-串联质谱法测定柑橘中虫酰肼残留量[J].理化检验—化学分册,2013,49(4): 417-419
- [15] Andrés Pérez-Parada, Beatriz Alonso, Cintia Rodríguez, et al. Evaluation of Three Multiresidue Methods for the Determination of Pesticides in Marijuana (*Cannabis sativa* L.) with Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry [J]. Chromatographia, 2016, 79(17/18): 1069-1083
- [16] Izabela Hrynko, Bożena Łozowicka, Piotr Kaczyński. Liquid Chromatographic MS/MS Analysis of a Large Group of Insecticides in Honey by Modified QuEChERS [J]. Food Analytical Methods, 2018, 11(8): 2307-2319
- [17] Huili Zhang, Jianhua Wang, Li Li, et al. Determination of 103 Pesticides and Their Main Metabolites in Animal Origin Food by QuEChERS and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry [J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(6): 1826-1843
- [18] Ozgur Golge, Ahmet Koluman, Bulent Kabak. Validation of a Modified QuEChERS Method for the Determination of 167 Pesticides in Milk and Milk Products by LC-MS/MS [J]. Food Analytical Methods, 2018, 11(4): 1122-1148
- [19] 钱鸣蓉,章虎,吴俐勤,等.高效液相色谱-串联质谱法测定葱中 5 种双酰肼农药残留[J].色谱,2010,28(9): 854-858
- [20] 丁葵英,高彦,于金玲,等.凝胶渗透色谱净化高效液相色谱-串联质谱法检测辛辣蔬菜中咪唑啉酮等 7 种农药残留[J].检验检疫学报,2013,23(5): 38-43
- [21] 丁葵英,吕文刚,孙军,等.分散固相萃取/高效液相色谱-串联质谱法检测大葱中虫酰肼、涕灭威及其衍生物的农药残留[J].分析测试学报,2011,30(3): 312-315
- [22] 郭庆龙,崔淑华,刘靖靖,等.高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中 6 种新型杀虫剂残留[J].化学通报,2013,76(10): 951-956
- [23] Min He, Pingzhong Yu, Chunhong Jia, et al. Simultaneous Determination of Tebufenozide and Phoxim in Chinese Cabbage and Soil Using Ultrahigh-Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry [J]. Food Analytical Methods, 2016, 9(11): 3107-3116
- [24] Magali Kemmerich, Gabrieli Bernardi, Osmar D Prestes, et al. Comprehensive Method Validation for the Determination of 170 Pesticide Residues in Pear Employing Modified QuEChERS Without Clean-Up and Ultra-High Performance Liquid Chromatography Coupled to Tandem Mass Spectrometry [J]. Food Analytical Methods, 2018, 11(2): 556-577
- [25] Natalia Cadavid Muñoz, Luana Floriano, Maiara P. de Souza, et al.

- Determination of Pesticide Residues in Golden Berry (*Physalis peruviana* L.) by Modified QuEChERS Method and Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Quadrupole Mass Spectrometry[J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(2): 320-329
- [26] Magali Kemmerich, Tiele M Rizzetti, Manoel L Martins, et al. Optimization by Central Composite Design of a Modified QuEChERS Method for Extraction of Pesticide Multiresidue in Sweet Pepper and Analysis by Ultra-High-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry[J]. Food Analytical Methods, 2015, 8(3): 728-739
- [27] 王超,迟少云,王亮,等.HPLC-MS/MS法同时测定生姜中涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒和虫酰肼的残留量[J].中国卫生检验杂志,2015,25(17): 2898-2900
- [28] 陈丽娜,宋凤瑞,郑重,等.人参中农药多残留的超高效液相色谱-串联质谱分析方法研究[J].化学学报,2012,70(7): 843-851
- [29] 陈意光,罗海英,罗东辉,等.食品中6种新型农药的超高效液相色谱-串联质谱法测定[J].南大学学报(自然科学版),2013,12(2): 227-233
- [30] Gabriela Castro, Leticia Pérez-Mayán, Tamara Rodríguez-Cabo, et al. Multianalyte, high-throughput liquid chromatography tandem mass spectrometry method for the sensitive determination of fungicides and insecticides in wine[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2018, 410(3): 1139-1150
- [31] 王旭,于福利,王素琴,等.虫酰肼在苹果和土壤中的消解动态及膳食风险评估[J].现代农药,2017,16(5): 32-36
- [32] 朱烈,周宏,李旦阳,等.定虫隆、虫酰肼和茚虫威在花菜中的残留动态研究[J].湖南农业科学,2016(5): 61-63
- [33] Satoshi T, Okihashi M, Kitagawa Y. Rapid and easy multiresidue method for determination of pesticide residues in foods using gas or liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Pest-Strat Pest Anal, 2011, 1: 197-214
- [34] María D. Gil García, María Martínez Galera, Samanta Uclés, et al. Ultrasound-assisted extraction based on QuEChERS of pesticide residues in honeybees and determination by LC-MS/MS and GC-MS/MS[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2018, 410(21): 5195-5210
- [35] Despo Louca Christodoulou, Olympiada Kourouzidou, Militsa Hadji-georgiou, et al. Multi-residue analysis of pesticide residues in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography with mass spectrometric detection[J]. Accreditation and Quality Assurance, 2018, 23(3): 145-175
- [36] Pingping Li, Yun Duan, Huilin Ge, et al. Multiresidue Analysis of 113 Pesticides in Different Maturity Levels of Mangoes Using an Optimized QuEChERS Method with GC-MS/MS and UHPLC-MS/MS[J]. Food Analytical Methods, 2018, 5: 1-16
- [37] 张亚佳,李忠海.果蔬中有机磷农药残留检测方法研究进展[J].食品与机械,2016,32(2): 173-178
- [38] 张颖颖,李莹莹.食品中抗病毒类药物残留检测方法研究进展[J].食品科学,2017,38(21): 313-318

收稿日期:2018-10-19

欢迎订阅 2020 年《食品研究与开发》

《食品研究与开发》是由天津市食品研究所有限公司和天津市食品工业生产力促进中心主办,国内外公开发行的食品专业科技期刊,1980年创刊,半月刊,采用国际流行开本大16开。其专业突出,内容丰富,印刷精美,是一本既有基础理论研究,又包括实用技术的刊物。本刊已被“万方数据库”、“中文科技期刊数据库”、“乌利希期刊指南”、美国《化学文摘》、英国国际农业与生物科学研究中心(CABI)、英国《食品科技文摘》(FSTA)等知名媒体收录,并被列入“中文核心期刊”、“中国科技核心期刊”、RCCSE中国核心学术期刊(A)。主要栏目有:基础研究、应用技术、检测分析、生物工程、专题论述、食品机械等。

本刊国内统一刊号 CN 12-1231/TS;国际刊号 ISSN 1005-6521;邮发代号:6-197。全国各地邮局及本编辑部均可订阅。从本编辑部订阅全年刊物享八折优惠。2020年定价:30元/册,全年720元。

本编辑部常年办理邮购,订阅办法如下:

(1)邮局汇款。地址:天津市静海县静海经济开发区南区科技路9号;收款人:《食品研究与开发》编辑部;邮政编码:301600。

(2)银行汇款。开户银行:工商银行静海支行,行号:102110000863。

账号:0302095119300204171;单位:天津市食品研究所有限公司。

《食品研究与开发》编辑部

www.tjfrad.com.cn

E-mail: tjfood@vip.163.com

电话(传真):022-59525671