

气相色谱-高分辨质谱法定性筛查小麦面粉中农药残留

覃浩, 高芳, 卜汉萍, 鲍蕾*

(雀巢中国食品安全研究院, 北京 100015)

摘要: **目的** 开发和验证用于小麦面粉中农药残留定性筛查的气相色谱-高分辨质谱方法。**方法** 小麦面粉样品在乙腈和柠檬酸缓冲液中混匀, 加入硫酸镁和氯化钠进行盐析, 混匀静置后完成液液萃取。上清液经过N-丙基乙二胺和C₁₈官能团净化除去杂质, 硫酸镁去除水分后进行氮吹浓缩, 再注入气相色谱飞行时间质谱仪进行分析, 以全扫描模式进行数据采集。最后通过高分辨质谱数据库比对和质谱工作站的自动积分完成筛查工作。**结果** 气相色谱-飞行时间质谱法提供了全面准确的离子扫描结果, 当截断值为20%, 400种农药都能在4 μg/kg的水平下得到正确的筛查结果, 其中假阴性和假阳性率都低于5%。**结论** 该方法实现了高通量的农药残留筛查, 结果准确, 适用于小麦面粉样品中的挥发性、半挥发性农药残留的多组分筛查。

关键词: 农药残留; 气相色谱-高分辨质谱法; 定性筛查; 小麦面粉

Qualitative screening of pesticide residues in wheat flour by gas chromatography-high resolution mass spectrometry

QIN Hao, GAO Fang, BU Han-Ping, BAO Lei*

(Nestle Food Safety Institute of China, Beijing 100015, China)

ABSTRACT: Objective To develop and validate a gas chromatography-high resolution mass spectrometry-based method for qualitative screening of pesticide residues in wheat flour. **Methods** Wheat flour samples were mixed in acetonitrile and citric acid buffer, magnesium sulfate and sodium chloride were then added for salting, and the liquid-liquid extraction was completed after mixing and standing. Then the supernatant was purified by N-propyl ethylenediamine and C₁₈ functional group to remove impurities and magnesium sulfate to remove water. Then the supernatant was concentrated under nitrogen and injected into the gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry for analysis. Data acquisition was performed in full scan mode. Finally, the screening was completed by database comparison and automatic integration of mass spectrometry workstation. **Results** Gas chromatography-high resolution mass spectrometry provided comprehensive and accurate ion scan results. When the cut-off value was set to 20%, 400 kinds of pesticides could get correct screening results at the level of 4 μg/kg, with a false negative and false positive rate of less than 5%. **Conclusion** The method enable high throughput screening of pesticides residues with accurate results and is suitable for multi-residuals screening of volatile and semi-volatile pesticide residues in wheat flour samples.

KEY WORDS: pesticide residuals; gas chromatography-high resolution mass spectrometry; qualitative screening; wheat flour

0 引言

农药是农业生产中用来防治病虫害、控制杂草生长和

调节植物生长的化学合成或者来源于生物、其他天然产物及应用生物技术产生的一种物质或者几种物质的混合物及其制剂。使用农药可以显著地提高作物的产量和质量, 但现在

*通信作者: 鲍蕾, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全。E-mail: Lei.bao@rd.nestle.com

*Corresponding author: BAO Lei, Ph.D, Professor, Nestle Food Safety Institute of China, 3/F, Building 5, No.6 Jiuxianqiao Road, Chaoyang District, Beijing 100015, China. E-mail: Lei.bao@rd.nestle.com

有大量证据表明,其中的一些化学物质对人类和其他生命形式构成了潜在风险,并对环境产生不良副作用^[1]。农药残留问题引起了国家食品安全部门的高度重视,GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定了食品中564种农药10092项最大残留限量,因此开发高效、可靠的分析方法来分析食品中的农药残留至关重要^[2]。

农药残留分析步骤通常包括样品的前处理和检测两部分。在前处理技术中,基于QuEChERS(快速、简便、廉价、有效、可靠和安全)的方法自ANASTASSIADES等^[3]发明后迅速成为最广泛使用的方法,目前也常见应用于评估蔬菜和水果中的农药残留^[4-5]。在检测方法中,色谱法是农药残留分析的常用方法之一^[6-7]。气相色谱(gas chromatography, GC)与质谱仪器结合使用可以满足低沸点和弱极性农药的检测需求^[8-10]。四极杆质谱仪(quadropole mass spectrometer, QqQ-MS)对目标化合物的定量检测具有较高的灵敏度和良好的选择性,因而成为主流的农药残留检测技术^[11-13]。然而,随着待测化合物数量增多和目标离子数量的增加,检测的灵敏度可能会出现显著降低^[14-15]。另一方面,四极杆飞行时间质谱仪(quadropole time-of-flight mass spectrometer, QTOF-MS)由于其极快的扫描速度、高分辨率和质量精度也被广泛应用于农药多残留检测^[16-19]。QTOF-MS可以在单次运行中保留大量数据信息,这使得同时识别大量目标化合物成为可能。

谷物,是人类粮食的重要组成部分并且被广泛应用于牲畜饲养以及工业用途中。预计到2030年,世界谷物消费量将达到30亿t^[20]。在农药残留检测方面,由于谷物基质具有含水量低、淀粉含量高,同时含有少量脂肪的特点,原有的QuEChERS方法需要改进才能得到良好的提取效率^[21-23]。小麦作为主要谷物之一,也是农药残留检测研究的热点^[24-27]。在这些研究中,使用QTOF-MS技术对小麦进行分析时^[25-27],涵盖的农药数量往往只有百种左右甚至更低, QTOF-MS在农药残留分析领域的潜力尚未被完全挖掘。

本研究通过结合QuEChERS作为前处理方法简单快速高效的特点和QTOF-MS高通量高灵敏度的优势,开发和验证了一种利用GC-QTOF-MS同时对小麦面粉中400种微量农药残留进行定性筛查的方法,以期更进一步地挖掘QTOF-MS技术的潜力,为应用高分辨质谱技术建立农药和污染物筛查方法提供经验和参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

乙腈(色谱纯,德国默克公司);QuEChERS提取盐包、净化盐包(美国安捷伦公司);农药标准品(10 μg/mL,纯度>98%,天津阿尔塔公司)。

Agilent 8890B-7250 Q-TOF/MS 气质联用仪; Agilent HP-5 MS UI 气相色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)(美国安捷伦公司); Thermo Multifuge X3R 离心机; 聚四氟乙烯注射过滤器(容积13 mm, 孔径0.22 μm)(美国热电公司); Milli-Q 超纯水机(美国Millipore公司); XP205 电子分析天平(精度0.01 mg,

瑞士梅特勒-托利多公司); IKA KS 260 振荡器(德国IKA公司); SPEX Geno Grinder 2010 均质机(美国SPEX公司); KQ-500DE 型超声波发生器(昆山市超声仪器公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 标准工作溶液配制

量取500 μL各标准品(10 μg/mL)于棕色容器中混匀配制混合标准品储备液,根据混合的标准品数量计算标准品浓度,于-18℃避光保存。根据需要,移取适量储备液,用乙腈稀释,配制所需浓度的标准工作溶液。

1.2.2 样品前处理

样品前处理方法参照已广泛用于污染物分析的EN 15662:2018方法(QuEChERS)进行。此方法对原始的方法进行了修改因此更适用于含有少量脂肪和高淀粉含量的食品基质,如谷物等。首先柠檬酸盐作为缓冲液,以形成合适的pH条件来诱导液液分配,完成提取。此外增加了净化过程中使用的N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)和C₁₈的含量,以更好地去除谷物中的脂肪酸、脂肪和其他杂质。具体步骤分述如下:

(1)提取

分别称取小麦面粉样品5.0 g(精确到0.001 g)于3个50 mL离心管中,分别加入标准工作溶液,使得3个离心管中的化合物浓度分别为0、4、8 μg/kg,记为0STC、1STC和2STC。加入10 mL水和均质子,在1000 r/min下用均质机振荡1.5 min。随后加入10 mL乙腈,摇匀。加入QuEChERS提取盐包(4 g硫酸镁+1 g氯化钠+1 g柠檬酸钠+0.5 g柠檬酸钠),在1000 r/min下用均质机振荡3 min。在8000×g下4℃离心5 min,取上清液。

(2)净化与浓缩

在上清液中加入净化盐包(150 mg PSA+150 mg C₁₈+900 mg硫酸镁)和均质子。在1000 r/min下使用均质机振荡1.5 min。在8000×g下4℃离心5 min,取上清液。

将所有上清液转移到8 mL玻璃小瓶中,在40℃的氮气流下将玻璃小瓶中的液体浓缩至1 mL。所得溶液经过0.22 μm注射式过滤器过滤后用于GC-QTOF-MS进样。

1.2.3 色谱条件

色谱柱: HP-5 MS UI (30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 柱温: 60℃保持1 min,以40℃/min程序升温至120℃,再以5℃/min升温至310℃,保持5 min; 载气: 氦气; 流速: 1 mL/min; 进样口温度: 280℃; 进样量: 1 μL,不分流进样。

1.2.4 质谱条件

离子化模式: 电子轰击源; 离子源电压: 70 eV; 离子源温度: 280℃; 四极杆温度: 150℃; 溶剂延迟: 10 min; 离子监测模式: 全扫模式,扫描范围50~1200 Da,扫描速率1 Hz。

1.2.5 筛查参数

根据欧盟指南文件SANTE 11312/2021^[28]的要求和建议,筛查参数确立如下:

(1)对于目标离子, S/N≥3。

(2)提取物中分析物的保留时间应与数据库的保留时间相对应,误差为±0.1 min。

(3)至少 2 个离子的质量精度误差 ≤ 5 ppm。

此外对于共流出参数和谱图中提取的特征离子数这 2 个对筛查结果产生较大影响的参数参照之前已有的研究^[29]进行设定:共流出得分分为 15,选择提取特征离子数为 6。

1.3 数据处理

使用 Agilent MasshunterTM 10.0 软件处理原始数据,编辑筛查条件(1.2.5),结合数据库进行定性和定量分析。

2 结果与分析

2.1 质谱数据库的建立

在定性分析中,对化合物的鉴定需要依赖于完善的质谱数据库。此外在质谱软件工作站中要实现大量化合物数据的自动化处理也依赖于数据库的支持。用于 GC/Q-TOF 的安捷伦 MassHunter 个人化合物数据库与谱库涵盖了 1020 种化合物的精确质量优化数据库。此外,数据库在 GB 2763—2021 和 GB 23200 系列方法涵盖的农药列表以及一些第三方检测实验室提供的检测能力列表的基础上进行了扩充。

对于需要增加进入数据库的农药,首先需要添加化学式,精确分子量,以及至少 6 个选择性/特异性片段离子的分子式和精确质量数。随后进样 $1 \mu\text{g/mL}$ 的化合物标准溶液,收集保留时间,并选择总离子色谱图中至少 6 个最具选择性/特异性的片段离子,以建立数据库。数据库中还应包括同位素簇。同位素是具有相同原子序数,但质量数不同的一类核素,它们具有相同数量的质子和电子,但具有不同数量的中子,因此具有不同的质量。例如,氯以一对同位素 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 的形式存在,其比例接近 3:1。 ^{37}Cl 比含量最丰富的同位素 ^{35}Cl 原子量高 1.997050 Da。通常丰度最高的离子会被选择以优化方法的灵敏度,因此同位素簇常常被包括在数据库中以提供强度最高的峰值,而且比例关系也可用于定性分析。例如敌百虫(dichlorvos, 化学式: $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}$, 精确质量: 219.945904), 它的一个特异性离子就是同位素离子 [化学式: $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}(^{37}\text{Cl})\text{O}_4\text{P}$, 精确质量: 221.942954]。

2.2 响应信号校正

质谱检测的过程中,由于离子源、锥孔等部件受到不完全离子化的化合物的污染,在进行大批量的样品分析后,离子化效率的稳定性会受到极大影响,质谱的响应值因此会出现明显的降低和波动。通过质谱的定期维护,响应值又可提高至较高水平。在一个包含了仪器维护行为的长周期检测过程中可以看到这样的波动(图 1)。

从图 1 中可看出,质谱长期使用后,对 $4 \mu\text{g/kg}$ 甲基毒死蜱的标准溶液连续分析 14 次,仪器响应的波动已经很明显,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) = 27.7% ($n=14$),因此质谱仪器进行了一次维护。在之后的 7 次分析中,仪器的响应波动恢复正常, RSD = 7.7% ($n=7$),但是也伴随着一个明显的信号升高过程,响应均值从 10952 升高到了 31494,升高了约 187.6%。这种仪器响应的波动会极大地影响筛查结果的判断,无法通过一个固定的响应值区分出阴性和阳性样品。因此在后续的方法验证

过程中,峰面积的比值将会被使用以校正响应差异。此外,根据 DELATOUR 等^[30]在高分辨质谱筛查方面的研究,使用相对比值的方法,还能够对每个化合物的结果进行自我质量控制及降低基质效应对被测物响应值的影响。

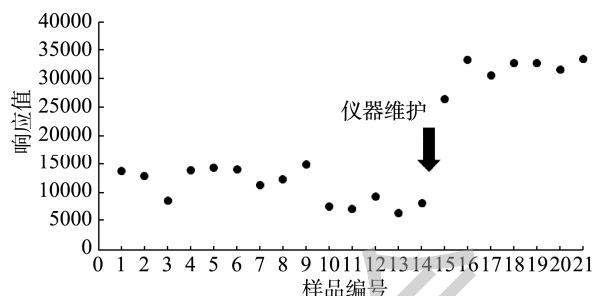


图 1 甲基毒死蜱响应的变化趋势

Fig.1 Trend in chlorpyrifos-methyl response

2.3 方法验证

筛查方法的验证根据指南 CRLs 2010/01/20^[31]进行。考虑到仪器灵敏度和可操作性,本研究中所有农药的目标筛查浓度(screening target concentration, STC)设定为 $4 \mu\text{g/kg}$ 。该水平低于本研究中大多数农药的最高残留限量的一半。每个样品需要进行 3 个加标实验,分别为不加标(阴性样品)、加标 1 倍 STC 和加标 2 倍 STC 实验。响应值定义为样品在各加标实验间峰面积的比值(%),以此消除仪器响应差异的影响。以 R_B 、 $R_{1\text{STC}}$ 、 $R_{2\text{STC}}$ 分别表示化合物在空白、加标 1 倍 STC 和加标 2 倍 STC 的加标实验中的色谱峰面积,则空白样品中的响应值由 $R_B/R_{1\text{STC}}$ 计算得到,加标样品中的响应值由 $R_{1\text{STC}}/R_{2\text{STC}}$ 计算得到。本研究选取了 20 个样品,由 3 名实验人员在 15 d 内完成加标、前处理、进样和数据处理操作。

在本研究中,根据获得的响应值,设置截断值($V_{\text{cut-off}}$)为 20%以确保空白和加标样品中的响应值之间没有重叠,如图 2。以甲基毒死蜱为例,当截断值设置为 20%时,20 个样品的空白和加标处理的响应值没有重叠,由此可以在阴性(空白)和阳性(加标)样品间做出显著的区隔。

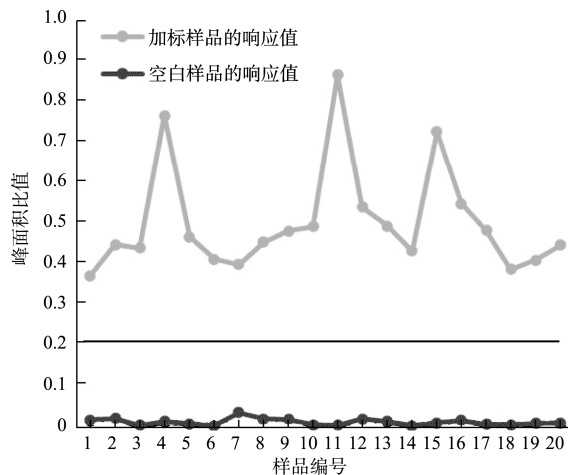


图 2 甲基毒死蜱的 $V_{\text{cut-off}}$ 设定

Fig.2 $V_{\text{cut-off}}$ Setting for chlorpyrifos-methyl

截断值必须保证小于 5%的假阳性率和小于 5%的假阴性率。假阳性是通过测量空白样品中的响应值来获得的。当发现空白样品的响应值大于 20%时, 计为 1 个假阳性。假阴性是通过测量加标样品中的响应值来获得的。当发现

加标样品的响应值低于 20%时, 计为 1 个假阴性。方法验证的结果如表 1 所示。从结果可以看出, 所有化合物的假阳性率和假阴性率均低于 5%, 满足 CRLs 2010/01/20 对筛查结果的要求, 方法验证通过。

表 1 小麦面粉中 400 种农药的筛查结果
Table 1 Screening results of 400 kinds of pesticides in flour

分析物	CAS 号	真阳性 数量	假阴性 数量	假阴性率/%	假阳性 数量	真阴性 数量	假阳性率/%	特异度/%	灵敏度/%
反式-氯菊酯	61949-77-7	20	0	0	0	20	0	100	100
2,3,4,5-四氯苯甲醚	938-86-3	20	0	0	0	20	0	100	100
2,3,5,6-四氯苯胺	3481-20-7	20	0	0	0	20	0	100	100
2,4-滴丁酯	94-80-4	20	0	0	0	20	0	100	100
3,5-二氯苯胺	626-43-7	20	0	0	0	20	0	100	100
4,4'-二溴二苯甲酮	3988-03-2	19	1	5	0	20	0	100	95
4,4'-二氯二苯甲酮	90-98-2	20	0	0	0	20	0	100	100
对硝基氯苯	100-00-5	20	0	0	0	20	0	100	100
阿拉酸式苯-S-甲基	135158-54-2	20	0	0	0	20	0	100	100
苯草醚	74070-46-5	20	0	0	0	20	0	100	100
艾氏剂	309-00-2	20	0	0	0	20	0	100	100
莠灭净	834-12-8	20	0	0	0	20	0	100	100
环丙嘧啶醇	12771-68-5	20	0	0	0	20	0	100	100
萘醌	84-65-1	20	0	0	1	19	5	95	100
丙硫特普	3244-90-4	20	0	0	0	20	0	100	100
乙基杀扑磷	19691-80-6	20	0	0	0	20	0	100	100
莠去津	1912-24-9	20	0	0	0	20	0	100	100
莠去津-脱乙基	6190-65-4	20	0	0	0	20	0	100	100
莠去津-脱异丙基	1007-28-9	20	0	0	0	20	0	100	100
氧环唑	60207-31-0	20	0	0	0	20	0	100	100
益棉磷	2642-71-9	19	1	5	0	20	0	100	95
保棉磷	86-50-0	20	0	0	0	20	0	100	100
啮菌酯	131860-33-8	19	1	5	0	20	0	100	95
2,6-二氯苯甲酰胺	2008-58-4	20	0	0	0	20	0	100	100
4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯	672-99-1	20	0	0	0	20	0	100	100
氟丁酰草胺	113614-08-7	20	0	0	0	20	0	100	100
苯霜灵	71626-11-4	20	0	0	0	20	0	100	100
氟草胺	1861-40-1	20	0	0	0	20	0	100	100
麦锈灵	15310-01-7	20	0	0	0	20	0	100	100
解草酮	98730-04-2	20	0	0	0	20	0	100	100
甲羧除草醚	42576-02-3	20	0	0	0	20	0	100	100
联苯菊酯	82657-04-3	20	0	0	0	20	0	100	100
八氯二丙醚	127-90-2	20	0	0	0	20	0	100	100
联苯三唑醇	55179-31-2	20	0	0	0	20	0	100	100
除草定	314-40-9	20	0	0	0	20	0	100	100
溴苯烯磷	33399-00-7	20	0	0	0	20	0	100	100
溴烯杀	1715-40-8	20	0	0	0	20	0	100	100
溴硫磷	2104-96-3	20	0	0	0	20	0	100	100
溴螨酯	18181-80-1	20	0	0	0	20	0	100	100
糠菌唑(I)	116255-48-2	20	0	0	0	20	0	100	100
糠菌唑(II)	116255-48-2	20	0	0	0	20	0	100	100
乙啶磺酸酯	41483-43-6	20	0	0	0	20	0	100	100
丁草胺	23184-66-9	20	0	0	0	20	0	100	100
氟丙嘧草酯	134605-64-4	20	0	0	0	20	0	100	100
抑草磷	36335-67-8	20	0	0	0	20	0	100	100
仲丁灵	33629-47-9	20	0	0	0	20	0	100	100
硫线磷	95465-99-9	20	0	0	0	20	0	100	100
三硫磷	786-19-6	20	0	0	0	20	0	100	100
萎锈灵	5234-68-4	20	0	0	0	20	0	100	100
甲氧除草醚	32861-85-1	20	0	0	0	20	0	100	100
氯虫苯甲酰胺	500008-45-7	20	0	0	0	20	0	100	100
氯杀螨砒	7082-99-7	20	0	0	0	20	0	100	100
氯炔灵	1967-16-4	19	1	5	0	20	0	100	95
顺-氯丹(α)	5103-71-9	20	0	0	0	20	0	100	100
反-氯丹(γ)	5103-74-2	20	0	0	0	20	0	100	100
氯氧磷	54593-83-8	20	0	0	0	20	0	100	100
虫螨腈	122453-73-0	20	0	0	0	20	0	100	100
杀螨醇	80-06-8	20	0	0	0	20	0	100	100
杀螨酯	80-33-1	20	0	0	0	20	0	100	100
毒虫畏	470-90-6	20	0	0	0	20	0	100	100
整形素	2536-31-4	20	0	0	0	20	0	100	100
氯甲磷	24934-91-6	20	0	0	0	20	0	100	100
草枯醚	1836-77-7	20	0	0	0	20	0	100	100
乙酯杀螨醇	510-15-6	20	0	0	0	20	0	100	100
地茂散	2675-77-6	20	0	0	0	20	0	100	100

表1(续)

分析物	CAS号	真阳性 数量	假阴性 数量	假阴性率/%	假阳性 数量	真阴性 数量	假阳性率/%	特异度/%	灵敏度/%
氯苯胺灵	101-21-3	20	0	0	0	20	0	100	100
丙酯杀螨醇	5836-10-2	20	0	0	0	20	0	100	100
燕麦酯	14437-17-3	20	0	0	0	20	0	100	100
毒死蜱	2921-88-2	20	0	0	0	20	0	100	100
甲基毒死蜱	5598-13-0	20	0	0	0	20	0	100	100
乙菌利	84332-86-5	20	0	0	0	20	0	100	100
吡啶酮草酯	142891-20-1	20	0	0	0	20	0	100	100
巴毒磷	7700-17-6	20	0	0	0	20	0	100	100
顺式-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酰亚胺	1469-48-3	20	0	0	0	20	0	100	100
炔草酯	105512-06-9	20	0	0	0	20	0	100	100
异噁草酮	81777-89-1	20	0	0	0	20	0	100	100
氯甲酰草胺	84496-56-0	20	0	0	0	20	0	100	100
解毒啉	99607-70-2	20	0	0	0	20	0	100	100
蝇毒磷	56-72-4	20	0	0	0	20	0	100	100
鼠立死	535-89-7	20	0	0	0	20	0	100	100
育畜磷	299-86-5	20	0	0	0	20	0	100	100
氧草津	21725-46-2	20	0	0	0	20	0	100	100
苯腈磷	13067-93-1	20	0	0	0	20	0	100	100
环草特	1134-23-2	20	0	0	0	20	0	100	100
氟氯菊酯	68359-37-5	20	0	0	1	19	5	95	100
氟草酯	122008-85-9	20	0	0	0	20	0	100	100
氧菊酯	52315-07-8	20	0	0	0	20	0	100	100
环丙津	22936-86-3	20	0	0	0	20	0	100	100
环丙唑醇	94361-06-5	20	0	0	0	20	0	100	100
啉菌环胺	121552-61-2	20	0	0	0	20	0	100	100
酯菌胺	69581-33-5	20	0	0	0	20	0	100	100
氧酰胺二甲酯	1861-32-1	20	0	0	0	20	0	100	100
内吸磷-S-甲基	919-86-8	20	0	0	0	20	0	100	100
敌草净	1014-69-3	20	0	0	0	20	0	100	100
燕麦敌	2303-16-4	20	0	0	0	20	0	100	100
二嗪磷	333-41-5	20	0	0	0	20	0	100	100
蓄虫避	141-03-7	20	0	0	0	20	0	100	100
异氯磷	2463-84-5	20	0	0	0	20	0	100	100
敌草腈	1194-65-6	20	0	0	0	20	0	100	100
苯氧三唑醇	75736-33-3	20	0	0	0	20	0	100	100
除线磷	97-17-6	20	0	0	0	20	0	100	100
烯丙酰草胺	37764-25-3	20	0	0	0	20	0	100	100
敌敌畏	62-73-7	20	0	0	0	20	0	100	100
双氧菌胺(I)	139920-32-4	20	0	0	0	20	0	100	100
双氧菌胺(II)	139920-32-4	20	0	0	0	20	0	100	100
禾草灵(甲酯)	51338-27-3	20	0	0	0	20	0	100	100
三氯杀螨醇	115-32-2	19	1	5	0	20	0	100	95
狄氏剂	60-57-1	20	0	0	0	20	0	100	100
乙霉威	87130-20-9	20	0	0	0	20	0	100	100
苯醚甲环唑	119446-68-3	20	0	0	0	20	0	100	100
枯秀隆	14214-32-5	20	0	0	0	20	0	100	100
吡氟酰草胺	83164-33-4	20	0	0	0	20	0	100	100
甲氧磷	115-26-4	20	0	0	0	20	0	100	100
二甲草胺	50563-36-5	20	0	0	0	20	0	100	100
异戊乙净	22936-75-0	20	0	0	0	20	0	100	100
二甲吩草胺	87674-68-8	20	0	0	0	20	0	100	100
噻节因	55290-64-7	20	0	0	0	20	0	100	100
乐果	60-51-5	20	0	0	0	20	0	100	100
烯酰吗啉	110488-70-5	20	0	0	0	20	0	100	100
敌蝇威	644-64-4	20	0	0	0	20	0	100	100
(E)-烯唑醇	83657-24-3	20	0	0	0	20	0	100	100
敌乐胺	29091-05-2	20	0	0	0	20	0	100	100
苯虫醚(I)	63837-33-2	20	0	0	0	20	0	100	100
苯虫醚(II)	63837-33-2	20	0	0	0	20	0	100	100
蔬果磷	3811-49-2	20	0	0	0	20	0	100	100
双苯酰草胺	957-51-7	20	0	0	0	20	0	100	100
异丙净	4147-51-7	20	0	0	0	20	0	100	100
氟硫草定	97886-45-8	20	0	0	0	20	0	100	100
4,4'-甲氧滴滴涕	72-43-5	20	0	0	0	20	0	100	100
十二环吗啉	1593-77-7	20	0	0	0	20	0	100	100
敌瘟磷	17109-49-8	20	0	0	0	20	0	100	100
硫丹硫酸酯	1031-07-8	20	0	0	0	20	0	100	100
异狄氏剂	72-20-8	20	0	0	0	20	0	100	100
异狄氏剂酮	53494-70-5	20	0	0	0	20	0	100	100
苯硫磷	2104-64-5	20	0	0	0	20	0	100	100
氟环唑	133855-98-8	20	0	0	0	20	0	100	100
茵草敌	759-94-4	20	0	0	0	20	0	100	100
抑草蓬	136-25-4	20	0	0	0	20	0	100	100
戊草丹	85785-20-2	20	0	0	0	20	0	100	100

表 1(续)

分析物	CAS 号	真阳性 数量	假阴性 数量	假阴性率/%	假阳性 数量	真阴性 数量	假阳性率/%	特异度/%	灵敏度/%
乙环唑(I)	60207-93-4	20	0	0	0	20	0	100	100
乙环唑(II)	60207-93-4	20	0	0	0	20	0	100	100
乙丁烯氟灵	55283-68-6	20	0	0	0	20	0	100	100
乙硫磷	563-12-2	20	0	0	0	20	0	100	100
乙氧呋草黄	26225-79-6	20	0	0	0	20	0	100	100
灭线磷	13194-48-4	20	0	0	0	20	0	100	100
乙氧苯草胺	79540-50-4	20	0	0	0	20	0	100	100
乙螨唑	153233-91-1	20	0	0	0	20	0	100	100
土菌灵	2593-15-9	20	0	0	0	20	0	100	100
乙嘧硫磷	38260-54-7	20	0	0	0	20	0	100	100
噁唑菌酮	131807-57-3	20	0	0	0	20	0	100	100
伐灭磷	52-85-7	20	0	0	0	20	0	100	100
苯线磷	22224-92-6	20	0	0	0	20	0	100	100
苯线磷砒	31972-44-8	20	0	0	0	20	0	100	100
苯线磷亚砒	31972-43-7	20	0	0	0	20	0	100	100
皮蝇磷	299-84-3	20	0	0	0	20	0	100	100
甲呋酰胺	24691-80-3	20	0	0	0	20	0	100	100
环酰胺	126833-17-8	20	0	0	0	20	0	100	100
杀螟硫磷	122-14-5	19	1	5	0	20	0	100	95
稻瘟酰胺	115852-48-7	20	0	0	0	20	0	100	100
恶唑禾草灵(乙酯)	66441-23-4	20	0	0	0	20	0	100	100
精恶唑禾草灵	71283-80-2	20	0	0	0	20	0	100	100
拌种咯	74738-17-3	20	0	0	0	20	0	100	100
苯锈啶	67306-00-7	20	0	0	0	20	0	100	100
丁苯吗啉	67564-91-4	20	0	0	0	20	0	100	100
分螨酯	80-38-6	20	0	0	1	19	5	95	100
丰索磷	115-90-2	20	0	0	0	20	0	100	100
倍硫磷	55-38-9	20	0	0	0	20	0	100	100
倍硫磷亚砒	3761-41-9	20	0	0	0	20	0	100	100
氟虫腴	120068-37-3	20	0	0	0	20	0	100	100
氟虫腴硫化物	120067-83-6	20	0	0	0	20	0	100	100
氟虫腴砒	120068-36-2	20	0	0	0	20	0	100	100
麦草氟异丙酯	52756-22-6	20	0	0	0	20	0	100	100
麦草氟甲酯	52756-25-9	20	0	0	0	20	0	100	100
氟啶虫酰胺	158062-67-0	20	0	0	0	20	0	100	100
啞螨酯	229977-93-9	20	0	0	0	20	0	100	100
吡氟禾草灵-丁基	69806-50-4	20	0	0	0	20	0	100	100
氟氧戊菊酯	70124-77-5	20	0	0	0	20	0	100	100
咯菌腴	131341-86-1	20	0	0	0	20	0	100	100
氟噻草胺	142459-58-3	20	0	0	0	20	0	100	100
氟虫脲	101463-69-8	20	0	0	0	20	0	100	100
丙炔氟草胺	103361-09-7	20	0	0	0	20	0	100	100
氟吡菌酰胺	658066-35-4	20	0	0	0	20	0	100	100
乙羧氟草醚	77501-90-7	20	0	0	0	20	0	100	100
三氟苯唑	31251-03-3	20	0	0	0	20	0	100	100
氟啶唑	136426-54-5	20	0	0	0	20	0	100	100
氟啶草酮	59756-60-4	19	1	5	0	20	0	100	95
氟咯草酮	61213-25-0	20	0	0	0	20	0	100	100
三氟硝草醚	15457-05-3	20	0	0	0	20	0	100	100
氟草烟-1-甲庚酯	81406-37-3	20	0	0	0	20	0	100	100
呋啶醇	56425-91-3	20	0	0	0	20	0	100	100
氟硅唑	85509-19-9	20	0	0	0	20	0	100	100
氟酰胺	66332-96-5	20	0	0	0	20	0	100	100
粉唑醇	76674-21-0	20	0	0	0	20	0	100	100
氟唑菌酰胺	907204-31-3	20	0	0	0	20	0	100	100
地虫硫磷	944-22-9	20	0	0	0	20	0	100	100
安果磷	2540-82-1	20	0	0	0	20	0	100	100
四氯苯酞	27355-22-2	20	0	0	0	20	0	100	100
呋霜灵	57646-30-7	20	0	0	0	20	0	100	100
呋吡菌胺	123572-88-3	20	0	0	0	20	0	100	100
解草恶唑	121776-33-8	20	0	0	0	20	0	100	100
杀螨磺	97-16-5	20	0	0	0	20	0	100	100
苜蓿醚	111872-58-3	20	0	0	0	20	0	100	100
氯吡啶磺隆	100784-20-1	20	0	0	0	20	0	100	100
吡氟甲禾灵	87237-48-7	20	0	0	0	20	0	100	100
氟吡甲禾灵	69806-40-2	20	0	0	0	20	0	100	100
六氯苯	118-74-1	20	0	0	0	20	0	100	100
七氯	76-44-8	20	0	0	0	20	0	100	100
外环氧七氯	1024-57-3	20	0	0	0	20	0	100	100
庚烯磷	23560-59-0	20	0	0	0	20	0	100	100
己唑醇	79983-71-4	20	0	0	0	20	0	100	100
环嗪酮	51235-04-2	20	0	0	0	20	0	100	100
噁唑酮	78587-05-0	20	0	0	0	20	0	100	100
抑霉唑	35554-44-0	20	0	0	0	20	0	100	100

表1(续)

分析物	CAS号	真阳性 数量	假阴性 数量	假阴性率/%	假阳性 数量	真阴性 数量	假阳性率/%	特异度/%	灵敏度/%
亚胺唑	86598-92-7	20	0	0	0	20	0	100	100
莠草酮	133220-30-1	20	0	0	0	20	0	100	100
碘硫磷	18181-70-9	20	0	0	0	20	0	100	100
苯胺灵	122-42-9	20	0	0	0	20	0	100	100
异稻瘟净	26087-47-8	20	0	0	0	20	0	100	100
异菌脲	36734-19-7	20	0	0	0	20	0	100	100
氯唑磷	42509-80-8	20	0	0	0	20	0	100	100
丁咪酰胺	30979-48-7	20	0	0	0	20	0	100	100
水胺硫磷	24353-61-5	20	0	0	0	20	0	100	100
异艾氏剂	465-73-6	20	0	0	0	20	0	100	100
异柳磷	25311-71-1	20	0	0	0	20	0	100	100
甲基异柳磷	99675-03-3	20	0	0	0	20	0	100	100
丁噻草酮	57052-04-7	20	0	0	0	20	0	100	100
异乐灵	33820-53-0	20	0	0	0	20	0	100	100
稻瘟灵	50512-35-1	19	1	5	0	20	0	100	95
双苯噁唑酸乙酯	163520-33-0	20	0	0	0	20	0	100	100
噁唑磷	18854-01-8	20	0	0	0	20	0	100	100
醚菌酯	143390-89-0	20	0	0	0	20	0	100	100
乳氟禾草灵	77501-63-4	20	0	0	0	20	0	100	100
溴苯磷	21609-90-5	20	0	0	0	20	0	100	100
马拉硫磷	121-75-5	20	0	0	0	20	0	100	100
2甲4氯丁氧乙基酯	19480-43-4	20	0	0	0	20	0	100	100
灭蚜磷	2595-54-2	20	0	0	0	20	0	100	100
苯噁酰草胺	73250-68-7	20	0	0	0	20	0	100	100
吡唑解草酯	135590-91-9	20	0	0	0	20	0	100	100
啶菌胺	110235-47-7	20	0	0	0	20	0	100	100
地胺磷	950-10-7	20	0	0	0	20	0	100	100
灭锈胺	55814-41-0	20	0	0	0	20	0	100	100
甲霜灵	57837-19-1	20	0	0	1	19	5	95	100
叶菌唑	125116-23-6	20	0	0	0	20	0	100	100
E-虫螨畏	62610-77-9	20	0	0	0	20	0	100	100
呋菌胺	28730-17-8	20	0	0	0	20	0	100	100
杀扑磷	950-37-8	20	0	0	0	20	0	100	100
甲氧丙净	841-06-5	20	0	0	0	20	0	100	100
异丙甲草胺	51218-45-2	20	0	0	0	20	0	100	100
(E)-苯氧菌胺	133408-50-1	20	0	0	0	20	0	100	100
噻草酮	21087-64-9	20	0	0	0	20	0	100	100
速灭磷	7786-34-7	20	0	0	0	20	0	100	100
增效胺	113-48-4	20	0	0	0	20	0	100	100
灭蚁灵	2385-85-5	20	0	0	0	20	0	100	100
禾草敌	2212-67-1	20	0	0	0	20	0	100	100
庚酰草胺	7287-36-7	20	0	0	0	20	0	100	100
麝香	116-66-5	20	0	0	0	20	0	100	100
二甲苯麝香	81-15-2	20	0	0	0	20	0	100	100
西藏麝香	145-39-1	20	0	0	0	20	0	100	100
腈菌唑	88671-89-0	20	0	0	0	20	0	100	100
萘丙胺	52570-16-8	20	0	0	0	20	0	100	100
敌草胺	15299-99-7	20	0	0	0	20	0	100	100
氯草定	1929-82-4	20	0	0	0	20	0	100	100
除草醚	1836-75-5	20	0	0	0	20	0	100	100
酞菌酯	10552-74-6	20	0	0	0	20	0	100	100
反式-九氯	39765-80-5	20	0	0	0	20	0	100	100
氟草敏	27314-13-2	20	0	0	0	20	0	100	100
草完隆	18530-56-8	20	0	0	0	20	0	100	100
氟酰胺	116714-46-6	20	0	0	0	20	0	100	100
氟苯嘧啶醇	63284-71-9	20	0	0	0	20	0	100	100
2,4'-滴滴滴	53-19-0	20	0	0	0	20	0	100	100
2,4'-滴滴伊	3424-82-6	20	0	0	0	20	0	100	100
2,4'-滴滴涕	789-02-6	20	0	0	0	20	0	100	100
八氯苯乙烯	29082-74-4	20	0	0	0	20	0	100	100
呋酰胺	58810-48-3	20	0	0	0	20	0	100	100
坪草丹	34622-58-7	20	0	0	0	20	0	100	100
噁草酮	19666-30-9	20	0	0	0	20	0	100	100
噁霜灵	77732-09-3	20	0	0	0	20	0	100	100
氧氟丹	27304-13-8	20	0	0	0	20	0	100	100
乙氧氟草醚	42874-03-3	20	0	0	0	20	0	100	100
4,4'-滴滴滴	72-54-8	20	0	0	0	20	0	100	100
4,4'-滴滴伊	72-55-9	20	0	0	0	20	0	100	100
4,4'-滴滴涕	50-29-3	20	0	0	0	20	0	100	100
多效唑	76738-62-0	20	0	0	0	20	0	100	100
对硫磷	56-38-2	20	0	0	0	20	0	100	100
甲基对硫磷	298-00-0	20	0	0	0	20	0	100	100
五氯硝基苯	82-68-8	20	0	0	0	20	0	100	100
克草猛	1114-71-2	20	0	0	0	20	0	100	100

表1(续)

分析物	CAS号	真阳性 数量	假阴性 数量	假阴性率/%	假阳性 数量	真阴性 数量	假阳性率/%	特异度/%	灵敏度/%
戊菌唑	66246-88-6	20	0	0	0	20	0	100	100
二甲戊灵	40487-42-1	20	0	0	0	20	0	100	100
五氯苯胺	527-20-8	20	0	0	0	20	0	100	100
五氯苯甲醚	1825-21-4	20	0	0	0	20	0	100	100
五氯苯	608-93-5	20	0	0	0	20	0	100	100
五氯苯甲腈	20925-85-3	20	0	0	0	20	0	100	100
恶噁酮	110956-75-7	20	0	0	0	20	0	100	100
乙滴涕	72-56-0	20	0	0	0	20	0	100	100
苯醚菊酯(I)	26002-80-2	20	0	0	0	20	0	100	100
苯醚菊酯(II)	26002-80-2	20	0	0	0	20	0	100	100
稻丰散	2597-03-7	20	0	0	0	20	0	100	100
氧甲拌磷砒	2588-06-9	20	0	0	0	20	0	100	100
甲拌磷砒	2588-04-7	20	0	0	0	20	0	100	100
甲拌磷亚砒	2588-03-6	20	0	0	0	20	0	100	100
伏杀硫磷	2310-17-0	20	0	0	0	20	0	100	100
硫环磷	947-02-4	20	0	0	0	20	0	100	100
氟吡草胺	137641-05-5	20	0	0	0	20	0	100	100
啉氧菌酯	117428-22-5	20	0	0	0	20	0	100	100
增效醚	51-03-6	20	0	0	0	20	0	100	100
啉草磷	24151-93-7	20	0	0	0	20	0	100	100
啉啉磷	23505-41-1	20	0	0	0	20	0	100	100
甲基啉啉磷	29232-93-7	20	0	0	0	20	0	100	100
三氯杀虫酯	21757-82-4	20	0	0	0	20	0	100	100
丙草胺	51218-49-6	20	0	0	0	20	0	100	100
咪鲜胺	67747-09-5	20	0	0	0	20	0	100	100
腐霉利	32809-16-8	20	0	0	0	20	0	100	100
丙溴磷	41198-08-7	20	0	0	0	20	0	100	100
茚草酮	158474-72-7	20	0	0	0	20	0	100	100
扑草净	7287-19-6	20	0	0	0	20	0	100	100
毒草安	1918-16-7	20	0	0	0	20	0	100	100
敌稗	709-98-8	20	0	0	0	20	0	100	100
扑灭津	139-40-2	20	0	0	0	20	0	100	100
丙环唑(I)	60207-90-1	20	0	0	0	20	0	100	100
丙环唑(II)	60207-90-1	20	0	0	0	20	0	100	100
异丙草胺	86763-47-5	20	0	0	0	20	0	100	100
炔苯酰草胺	23950-58-5	20	0	0	0	20	0	100	100
丙硫磷	34643-46-4	20	0	0	0	20	0	100	100
吡啉硫磷	89784-60-1	19	1	5	1	19	5	95	95
吡啉醚菌酯	175013-18-0	19	1	5	0	20	0	100	95
吡草醚	129630-19-9	20	0	0	0	20	0	100	100
吡啉磷	13457-18-6	20	0	0	0	20	0	100	100
稗草丹	88678-67-5	20	0	0	0	20	0	100	100
啉啉硫磷	119-12-0	20	0	0	0	20	0	100	100
啉虫丙醚	179101-81-6	20	0	0	0	20	0	100	100
比芬诺(I)	88283-41-4	20	0	0	0	20	0	100	100
比芬诺(II)	88283-41-4	20	0	0	0	20	0	100	100
环酯草醚	135186-78-6	20	0	0	0	20	0	100	100
啉啉胺	53112-28-0	20	0	0	0	20	0	100	100
啉啉醚	105779-78-0	20	0	0	0	20	0	100	100
吡丙醚	95737-68-1	20	0	0	0	20	0	100	100
啉啉酮	57369-32-1	20	0	0	0	20	0	100	100
啉啉磷	13593-03-8	20	0	0	0	20	0	100	100
灭藻醌	2797-51-5	19	1	5	0	20	0	100	95
啉氧灵	124495-18-7	20	0	0	0	20	0	100	100
吡啉啉	40341-04-6	20	0	0	0	20	0	100	100
氧皮蝇磷	3983-45-7	20	0	0	0	20	0	100	100
另丁津	7286-69-3	20	0	0	0	20	0	100	100
另丁津-脱乙基	37019-18-4	20	0	0	0	20	0	100	100
仲丁通	26259-45-0	20	0	0	0	20	0	100	100
氟硅菊酯	105024-66-6	20	0	0	0	20	0	100	100
硅氟唑	149508-90-7	20	0	0	0	20	0	100	100
西玛通	673-04-1	19	1	5	0	20	0	100	95
西草净	1014-70-6	20	0	0	0	20	0	100	100
螺甲螨酯	283594-90-1	20	0	0	0	20	0	100	100
螺环菌胺(I)	118134-30-8	20	0	0	0	20	0	100	100
螺环菌胺(II)	118134-30-8	20	0	0	0	20	0	100	100
治螟磷	3689-24-5	20	0	0	0	20	0	100	100
氟胺氟菊酯(I)	102851-06-9	20	0	0	0	20	0	100	100
氟胺氟菊酯(II)	102851-06-9	20	0	0	0	20	0	100	100
四氯硝基苯	117-18-0	20	0	0	0	20	0	100	100
戊唑醇	107534-96-3	20	0	0	1	19	5	95	100
吡啉胺	119168-77-3	20	0	0	0	20	0	100	100
丁基啉啉磷	96182-53-5	20	0	0	0	20	0	100	100
牧草胺	35256-85-0	20	0	0	0	20	0	100	100

表 1(续)

分析物	CAS 号	真阳性 数量	假阴性 数量	假阴性率/%	假阳性 数量	真阴性 数量	假阳性率/%	特异度/%	灵敏度/%
丁噻隆	34014-18-1	20	0	0	0	20	0	100	100
七氟菊酯	79538-32-2	20	0	0	0	20	0	100	100
碳氯灵	297-78-9	20	0	0	0	20	0	100	100
特丁津	5915-41-3	20	0	0	0	20	0	100	100
特草定	5902-51-2	20	0	0	0	20	0	100	100
特丁硫磷	13071-79-9	20	0	0	0	20	0	100	100
特丁硫磷砒	56070-16-7	20	0	0	0	20	0	100	100
特丁通	33693-04-8	20	0	0	0	20	0	100	100
特草灵	1918-11-2	20	0	0	0	20	0	100	100
特丁草净	886-50-0	20	0	0	0	20	0	100	100
Z-杀虫畏	22248-79-9	20	0	0	0	20	0	100	100
四氟醚唑	112281-77-3	20	0	0	0	20	0	100	100
三氯杀螨砒	116-29-0	20	0	0	0	20	0	100	100
杀螨氯硫	2227-13-6	20	0	0	0	20	0	100	100
噻吩草胺	96491-05-3	20	0	0	0	20	0	100	100
噻草定	117718-60-2	20	0	0	0	20	0	100	100
噻呋酰胺	130000-40-7	20	0	0	0	20	0	100	100
禾草丹	28249-77-6	20	0	0	0	20	0	100	100
虫线磷	297-97-2	20	0	0	0	20	0	100	100
甲基立枯磷	57018-04-9	20	0	0	0	20	0	100	100
唑虫酰胺	129558-76-5	20	0	0	0	20	0	100	100
磷酸三苯酯	115-86-6	20	0	0	0	20	0	100	100
三唑酮	43121-43-3	20	0	0	0	20	0	100	100
野麦畏	2303-17-5	20	0	0	0	20	0	100	100
抑芽唑	76608-88-3	20	0	0	0	20	0	100	100
脱叶磷	78-48-8	20	0	0	0	20	0	100	100
水杨菌胺	70193-21-4	20	0	0	0	20	0	100	100
毒壤磷	327-98-0	20	0	0	0	20	0	100	100
三环唑	41814-78-2	19	1	5	0	20	0	100	95
灭草环	58138-08-2	20	0	0	0	20	0	100	100
草达津	1912-26-1	20	0	0	0	20	0	100	100
蜗螺净	1420-06-0	20	0	0	0	20	0	100	100
肟菌酯	141517-21-7	19	1	5	0	20	0	100	95
氟菌唑	68694-11-1	20	0	0	0	20	0	100	100
氟乐灵	1582-09-8	20	0	0	0	20	0	100	100
磷酸三异丁酯	126-71-6	20	0	0	0	20	0	100	100
灭菌唑	131983-72-7	20	0	0	0	20	0	100	100
烯效唑	83657-22-1	20	0	0	0	20	0	100	100
灭草敌	1929-77-7	20	0	0	0	20	0	100	100
乙烯菌核利	50471-44-8	20	0	0	0	20	0	100	100
苯酰菌胺	156052-68-5	20	0	0	0	20	0	100	100
α -六六六	319-84-6	20	0	0	0	20	0	100	100
α -硫丹	959-98-8	20	0	0	0	20	0	100	100
β -六六六	319-85-7	20	0	0	0	20	0	100	100
β -硫丹	33213-65-9	20	0	0	0	20	0	100	100
γ -六六六	58-89-9	20	0	0	0	20	0	100	100
δ -六六六	319-86-8	20	0	0	0	20	0	100	100
ϵ -六六六	6108-10-7	20	0	0	0	20	0	100	100

3 结 论

本研究建立了一种针对小麦面粉中 400 种农药残留的多组分筛查方法。方法选择了 QuEChERS 作为样品前处理方法,然后借助于高分辨质谱数据库对数据进行自动匹配,对比了特征离子的匹配数量、保留时间、精确质量数、共流出参数和提取特征离子的数量,最终完成化合物的定性工作。本方法在筛查工作流程中使用了截断值法,以 20%作为截断值,保证了 400 种农药在目标筛查浓度为 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、假阴性和假阳性率都低于 5%的情况下被成功筛查。方法中使用了峰面积的比值作为阴性和阳性样品中化合物的响应值,很好地降低了仪器波动对一个长周期筛查工作的影响。此方法覆盖的农药种类多、数量大。得益于 QTOF-MS 扫描速度快、高通量的优势,本方法可以在一个运行周期

内完成小麦面粉中 400 种化合物的筛查工作,在目前对小麦面粉中农药残留的分析研究领域处于领先地位。

参考文献

- [1] ZHANG M, ZEISS MR, GENG S. Agricultural pesticide use and food safety: California's model [J]. *J Integr Agric*, 2015, 14(11): 2340-2357.
- [2] WAHAB S, MUZAMMIL K, NASIR N, *et al.* Advancement and new trends in analysis of pesticide residues in food: A comprehensive review [J]. *Plants*, 2022, 11(9): 1106-1136.
- [3] ANASTASSIADES M, LEHOTAY SJ, ŠTAJNBAHER D, *et al.* Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce [J]. *J AOAC Int*, 2003, 86(2): 412-431.
- [4] LIANG SX, LI H, CHANG QY, *et al.* Residual levels and dietary exposure risk assessment of banned pesticides in fruits and vegetables from Chinese market based on long-term nontargeted screening by HPLC-Q-TOF/MS [J]. *Ecotox Environ Saf*, 2022, 248: 114280.
- [5] EL-SHEIKH EA, RAMADAN MM, EL-SOBKI AE, *et al.* Pesticide

- residues in vegetables and fruits from farmer markets and associated dietary risks [J]. *Molecules*, 2022, 27(22): 8072.
- [6] SAPOZHNIKOVA Y, ZOMER P, GERSSSEN A, *et al.* Evaluation of flow injection mass spectrometry approach for rapid screening of selected pesticides and mycotoxins in grain and animal feed samples [J]. *Food Control*, 2020, 116: 107323.
- [7] LÓPEZ-RUIZ R, ROMERO-GONZÁLEZ R, GARRIDO FA. Ultra high-pressure liquid chromatography-mass spectrometry: An overview of the last decade [J]. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2019, 118: 170-181.
- [8] MLADENOVA RI, SHTEREVA DD. Multiresidue determination of pesticides by solid-phase extraction and GC-MS for control of peach production in Bulgaria [J]. *Int J Environ Anal Chem*, 2011, 91: 567-575.
- [9] STEINIGER D, LU G, BUTLER J, *et al.* Determination of multiresidue pesticides in green tea by using a modified QuEChERS extraction and ion-trap gas chromatography/mass spectrometry [J]. *J AOAC Int*, 2010, 93(4): 1169-1179.
- [10] CAMINO-SÁNCHEZ FJ, ZAFRA-GÓMEZ A, OLIVER-RODRÍGUEZ B, *et al.* UNE-EN ISO/IEC 17025: 2005 accredited method for the determination of 121 pesticide residues in fruits and vegetables by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Addit Contam A*, 2010, 27(11): 1532-1544.
- [11] BERENDSEN BJA, STOLKER LAM, NIELEN MWF. The (un)certainty of selectivity in liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Am Soc Mass Spectr*, 2013, 24(1): 154-163.
- [12] MOL HGJ, ZOMER P, LÓPEZ MG, *et al.* Identification in residue analysis based on liquid chromatography with tandem mass spectrometry: Experimental evidence to update performance criteria [J]. *Anal Chim Acta*, 2015, 873: 1-13.
- [13] GADAJ A, LULLO V, CANTWELL H, *et al.* Determination of nitroimidazole residues in aquaculture tissues using ultra high performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr B*, 2014, 960: 105-115.
- [14] GALLART-AYALA H, NUÑEZ O, MOYANO E, *et al.* Preventing false negatives with high-resolution spectrometry: The benzophenone case [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2011, 25(20): 3161-3166.
- [15] KUMAR P, RÚBIAS A, CENTRICH F, *et al.* A false positive case due to matrix interference in the analysis of ronidazole residues in muscle tissues using LC-MS/MS [J]. *Meat Sci*, 2014, 97(2): 214-219.
- [16] KAUFMANN A, BUTCHER P, MADEN K, *et al.* Comprehensive comparison of liquid chromatography selectivity as provided by two types of liquid chromatography detectors (high resolution mass spectrometry and tandem mass spectrometry): "Where is the crossover point?" [J]. *Anal Chim Acta*, 2010, 673(1): 60-72.
- [17] LI JX, LI XY, CHANG QY, *et al.* Screening of 439 pesticide residues in fruits and vegetables by gas chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry based on TOF accurate mass database and Q-TOF spectrum library [J]. *J AOAC Int*, 2018, 101(5): 1631-1638.
- [18] CAO Q, ZHANG Y, ZHU Z, *et al.* Screening and confirmation of 244 pesticide residues in chilli by gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Se Pu*, 2021, 39(5): 494-509.
- [19] LAWAL A, WONG RCS, TAN GH, *et al.* Recent modifications and validation of QuEChERS-dSPE coupled to LC-MS and GC-MS instruments for determination of pesticide/agrochemical residues in fruits and vegetables: Review [J]. *J Chromatogr Sci*, 2018, 56(7): 656-669.
- [20] OECD and Food and Agriculture Organization of the United Nations. OECD-FAO Agricultural Outlook 2021-2030 [EB/OL]. [2021-07-05]. https://www.oecd-ilibrary.org/agriculture-and-food/oecd-fao-agricultural-outlook-2021-2030_19428846-en [2022-12-05].
- [21] MUSARURWA H, CHIMUKA L, PAKADE VE, *et al.* Recent developments and applications of QuEChERS based techniques on food samples during pesticide analysis [J]. *J Food Compos Anal*, 2019, 84: 103314.
- [22] SANTANA-MAYOR Á, SOCAS-RODRÍGUEZ B, HERRERA-HERRERA AV, *et al.* Current trends in QuEChERS method. A versatile procedure for food, environmental and biological analysis [J]. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2019, 116: 214-235.
- [23] RODRÍGUEZ-RAMOS R, SANTANA-MAYOR Á, SOCAS-RODRÍGUEZ B, *et al.* Assessment of pesticide residues contamination in cereals and pseudo-cereals marketed in the Canary Islands [J]. *Food Chem*, 2023, 400: 134089.
- [24] HERRMANN SS, HAJEB P, ANDERSEN G, *et al.* Effects of milling on the extraction efficiency of incurred pesticides in cereals [J]. *Food Addit Contam A*, 2017, 34(11): 1948-1958.
- [25] SONG N, KIM D, LIM T, *et al.* Determining pesticide residues in wheat flour by ultrahigh-performance liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry with QuEChERS extraction [J]. *Food Addit Contam A*, 2019, 36(9): 1337-1347.
- [26] HAKME E, HERRMANN SS, POULSEN ME. Data processing approach for the screening and quantification of pesticide residues in food matrices for early-generation gas chromatography time-of-flight mass spectrometry [J]. *Braz J Anal Chem*, 2020, 7(26): 51-77.
- [27] WANG T, LIIGAND J, FRANSEN HL, *et al.* Standard substances free quantification makes LC/ESI/MS non-targeted screening of pesticides in cereals comparable between labs [J]. *Food Chem*, 2020, 318: 126460.
- [28] European Commission. Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis SANTE 11312/2021 [EB/OL]. [2022-01-01]. <https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl/article.asp?CntID=727> [2022-12-05].
- [29] 谢瑜杰, 盖丽娟, 徐风华, 等. 气相色谱-四极杆/飞行时间质谱快速筛查紫甘蓝中 406 种农药残留及其在欧盟能力验证中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(18): 6437-6445.
- XIE YJ, GAI LJ, XU FH, *et al.* Simultaneous screening and confirmation of 406 pesticide residues in red cabbage by gas chromatography-quadrupole-time of flight-mass spectrometry and the application in European Union proficiency test [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(18): 6437-6445.
- [30] DELATOUR T, SAVOY MC, TARRES A, *et al.* Low false response rates in screening a hundred veterinary drug residues in foodstuffs by LC-MS/MS with analyte-specific correction of the matrix effect [J]. *Food Control*, 2018, 94: 353-360.
- [31] European Commission. Guidelines for the validation of screening methods for residues of veterinary medicines CRLs 20/1/2010 [EB/OL]. [2020-01-20]. https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/safety/docs/cs_vet-med-residues_guideline_validation_screening_en.pdf [2022-12-05].

(责任编辑: 张晓寒 韩晓红)

作者简介



覃浩, 博士, 主要研究方向为分析化学与食品安全。

E-mail: hao.qin@rd.nestle.com



鲍蕾, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: Lei.bao@rd.nestle.com