

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240523004

QuEChERS-高效液相色谱-串联四极杆/静电场 轨道阱高分辨质谱法同时测定水产品中 62 种农药残留

张梅超^{1,2*}, 王秀丽^{1,2}, 周宏霞^{1,2}

(1. 威海市食品药品检验检测研究院, 威海 264200;
2. 威海市食品药品质量评价与技术研究重点实验室, 威海 264200)

摘要: **目的** 建立 QuEChERS 结合高效液相色谱-串联四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法(high performance liquid chromatography coupled with quadrupole/orbitrap high-resolution mass spectrometry, HPLC/Q-Orbitrap HRMS)快速测定水产品中甲胺磷、毒死蜱、三唑酮、西马津和溴氰菊酯等 62 种农药残留量的方法。**方法** 样品采用 1%甲酸乙腈/水溶液提取, 300 mg N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)和 C₁₈ 分散吸附剂进行净化, 上清液氮吹浓缩后结合 HPLC/Q-Orbitrap HRMS 进行定性定量测定。**结果** 62 种农药在一定质量浓度范围内呈良好的线性关系, 相关系数 r^2 均大于 0.99(甲基毒死蜱除外), 方法定量限(limit of quantification, LOQ)为 2~10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。在大菱鲆、南美白对虾、扇贝 3 种基质中, 分别进行 1 倍 LOQ、2 倍 LOQ 和 10 倍 LOQ 3 个水平的加标试验, 62 种农药化合物 3 种添加水平回收率分别为 61.4%~112.4%、63.7%~119.6%、66.2%~113.5%, 相对标准偏差分别为 2.1%~16.5%、2.6%~13.4%以及 2.7%~15.2%。基质效应评价实验中, 大菱鲆相对于南美白对虾和扇贝有更强的基质效应, 其中 51.2%化合物表现出弱基质效应, 46.8%化合物为基质抑制效应。利用该方法对当地市场中 30 批样品进行农药残留的检测, 结果发现共有 5 批大菱鲆样品和 2 批南美白对虾中检测出农药残留化合物。主要是除草剂和杀虫杀菌剂等, 例如西马津、扑草净、毒死蜱、溴氰菊酯和毒草胺等。通过定量分析, 各化合物浓度均低于国内外相关标准限量。**结论** 该研究可以快速、准确地检测鱼肉产品中的农药残留化合物, 为食品安全监测提供了有力的技术支持。

关键词: 高效液相色谱-串联四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法; QuEChERS; 农药; 水产品

Simultaneous determination of 62 kinds of pesticides in aquatic products by QuEChERS-high-performance liquid chromatography coupled with quadrupole/orbitrap high resolution mass spectrometry

ZHANG Mei-Chao^{1,2*}, WANG Xiu-Li^{1,2}, ZHOU Hong-Xia^{1,2}

(1. Weihai Institute for Food and Drug Control, Weihai 264200, China;
2. Weihai Key Laboratory of Food and Drug Quality Evaluation and Technical Research, Weihai 264200, China)

*通信作者: 张梅超, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 965361047@qq.com

*Corresponding author: ZHANG Mei-Chao, Master, Engineer, Weihai Institute for Food and Drug Control, Chuangxin Road, Gaoxinjishu District, Weihai 264200, China. E-mail: 965361047@qq.com

ABSTRACT: Objective To establish a method for rapid determination of 62 kinds of pesticide residues such as methamidophos, chlorpyrifos, triazolone, simazine and deltamethrin in aquatic products by QuEChERS high performance liquid chromatography coupled with quadrupole/orbitrap method high resolution mass spectrometry, HPLC/Q-Orbitrap HRMS). **Methods** The samples were extracted by 1% acidified acetonitrile/water, cleaned-up by 300 mg primary secondary amine (PSA) and C₁₈. The supernatant was concentrated using nitrogen and qualitatively and quantitatively determined by HPLC/Q-Orbitrap HRMS. **Results** The 62 kinds of pesticides showed a good linear relationship in a certain concentration range from 1 to 200.0 µg/L. Except for chlorpyrifos-methyl, the correlation coefficient r^2 was greater than 0.99. The limit of quantification (LOQ) ranged from 2 to 10 µg/kg. In the turbot, shrimp and scallop, spiking experiments were performed at 3 levels: 1 LOQ, 2 LOQ, and 10 LOQ. The recovery rates ranged from 61.4%-112.4%, 63.7%-119.6%, 66.2%-113.5%, respectively, while the relative standard deviation values ranging from 2.1%-16.5%, 2.6%-13.4% and 2.7%-15.2%, respectively. In the matrix effect evaluation experiment, 51.2% of the compounds in turbot showed weak matrix effects, while 46.8% exhibited matrix suppression effects. Compared to shrimp and scallop, turbot exhibited a stronger matrix effect. The method was used to determine 30 samples from local market. The results showed that there were 5 turbot and 2 scallops that had pesticide residue compounds detected, mainly herbicides, insecticides, fungicides, etc., such as simazine, prometryn, chlorpyrifos, deltamethrin and propachlor. Through quantitative analysis, the concentration of each compound was lower than the relevant standard limits both domestically and internationally. **Conclusions** This study provides an effective method for rapid and accurate detection of pesticide residues in fish products, offering strong technical support for food safety monitoring.

KEY WORDS: high-performance liquid chromatography coupled with quadrupole/orbitrap high-resolution mass spectrometry; QuEChERS; pesticides; aquatic products

0 引言

近年来,水产品产量逐年增加,预计 2030 年以后全球产量可能超过 93000 t^[1]。然而,现阶段水产品质量安全面临着高密度养殖与流通及生态环境恶化的双重挑战,涉及的化学性危害物涵盖了兽药以及农药等多种类化合物。这些农兽药污染物除了在养殖过程中被添加使用外,还有部分来自于环境的污染,例如水、底泥和其他藻类^[2]。目前种植业和养殖业常用的农药主要有有机磷类、有机氯类、氨基甲酸酯类、咪唑类和三嗪类等^[3],而这些污染物最终会随着食物链的富集作用进入人体内,对人体内脏和神经系统产生严重影响从而危害人类的身体健康。

人们对于水产品中兽药残留的检测方法研究较为广泛^[4-6],国家相关部门也先后印发了 GB 31650.1—2022《食品安全国家标准 食品中 41 种兽药最大残留限量》《中华人民共和国农业部公告 250 号》和《2022 年国家产地水产品兽药残留监控计划》等文件,规范了水产品中兽药的合理使用。但是对于水产品中农药残留相关的检测方法和限量指标制定还不完善,例如在 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中,对于水产品中农药残留限量仅制定了六六六和滴滴涕两项。然而欧盟、美国、日本在水产品农药残留限量标准制定方面均严于中国^[7-8]。

日本自 2006 年实施《食品中残留农业化学品肯定列表制度》,其中对鱼、虾和贝等水产品中 58 种农药制定了 361 个限量标准,除此之外还规定除法规之外且不属于豁免物质的农药均执行 0.01 mg/kg 的限量标准。这一现状为我国水产品的出口造成了巨大的压力,甚至在水产品安全事件中造成严重的经济损失。因此,对于水产品中农药残留检测方法的研究显得尤为重要。近几年来,有多位学者针对水产品中农药残留的检测方法开展研究^[9-11],但是其前处理过程中大多使用商品化的净化柱或净化包,经济成本较高且内容物种类含量未知,不利于推广应用。

目前,农药残留检测方法主要有酶联免疫法^[12-14]、气相色谱-串联质谱法^[15-17]、液相色谱-串联质谱法^[18-20],这些检测方法前处理操作复杂,检测周期较长,基质干扰严重,可能会产生假阳性的结果。并且分析种类少,大量潜在危害物未被纳入日常监控体系,这给消费者带来了潜在风险。而高分辨质谱具有较强的抗干扰能力和高分辨率^[21]。在没有准备标准品的前提下,通过比对前期建立的数据库中一级碎片离子的精确质量数与保留时间,无需对各化合物的离子参数进行优化,即可对多种未知化合物进行定性筛查,缩短了检测时间,大大提高了检测效率^[22-23]。

因此,本研究利用高效液相色谱-串联四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱仪,以水产品中风险较高的 62 种农药

化合物为研究对象, 建立农药筛查数据库。开发 QuEChERS 结合高效液相色谱-串联轨道阱高分辨质谱法同时测定水产品中农药残留的快速筛查和定量方法, 并验证该方法的性能, 为实验室大范围筛查水产品中农药残留提供可靠方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大菱鲂(*Scophthalmus maximus*)、南美白对虾(*Penaeus vannamei*)、栉孔扇贝(*Chlamys farreri*), 采购自当地市场。

甲醇、乙腈、甲酸、乙酸铵(色谱纯, 美国赛默飞世尔科技公司); N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)、C₁₈ 吸附剂(天津博纳艾杰尔科技有限公司); 无水硫酸镁、乙酸钠(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司); 62 种农药标准溶液(100 μg/mL, 天津阿尔塔科技有限公司)。

1.2 仪器与设备

Dionex Ultimate 3000 RSLC 高效液相色谱串联四极杆/Q Exactive 静电场轨道阱高分辨质谱仪(离子源为 HESI-II)、Accucore aQ 色谱柱(150 mm×2.1 mm, 2.6 μm)(美国赛默飞世尔科技有限公司); V4DS025 涡旋震荡器、T25 均质机(德国艾卡公司); G-16C 离心机、H2Opro-VF-T-TOC 超纯水机、SQPPQUINTIX224-1 电子分析天平(感量 0.01 g, 德国赛多利斯集团); Turbopak LV 浓缩氮吹仪(美国 Biotage Caliper Zymark 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 前处理方法

准确称取样品 5 g, 加入 2 mL 水溶液, 涡旋混匀使肉组织完全分散(无结块), 加入 10 mL 含有 1%甲酸的乙腈溶液振荡混匀。加入 4 g 无水硫酸镁、1 g 乙酸钠振荡混匀 2 min 后-2 °C 9000 r/min 离心 5 min。取上清液置于 15 mL 离心管中, 加入 300 mg C₁₈和 300 mg PSA 分散固体吸附剂, 再次剧烈振荡 2 min, 离心后取 5 mL 下清液于 40 °C 氮吹至近干。用乙腈溶液定容至 1 mL, 过 0.22 μm 滤膜, 待上机检测。

1.3.2 标准中间溶液配制

分别准确量取 0.5 mL 的标准品溶液置于 50 mL 容量瓶中, 用甲醇分别定容至刻度, 制成 1 μg/mL 标准中间液, 放置于 4 °C 冰箱储存。

1.3.3 液相色谱条件

水相(A): 5 mmol/L 甲酸铵以及 0.1%甲酸水溶液, 有机相(B): 5 mmol/L 甲酸铵以及 0.1%甲酸甲醇溶液; 流动相梯度: 0~4.0 min, B 相由 0 升至 20%; 4.0~5.5 min, B 相由 20%升至 40%; 5.5~10.5 min, B 相由 40%升至 100%; 10.5~13.0 min, B 相保持 100%; 13.0~15.0 min, B 相由 100%降至 0; Accucore aQ 色谱柱(150 mm×2.1 mm, 2.6 μm); 柱温为 30 °C; 流速为 0.3 mL/min; 进样量 5 μL。

1.3.4 质谱条件

离子源为 HESI-II, 正离子模式。离子源电压: 3.0 kV; 离子传输管温度: 325 °C; 鞘气压力: 4 MPa, 辅助气压力: 1 MPa; 辅助加热温度: 350 °C; 扫描方式为一级全扫描数据依赖二级扫描; 扫描范围 50~900 m/z; 分辨率: 一级质谱为 70000, 二级质谱 17500; 自动增益控制离子数目: 1e6 (一级质谱), 5e5 (二级质谱); 碰撞能量: 30、60、90 eV; 隔离宽度: 2.0 m/z。

1.4 数据处理

采用 Xcalibur4.0 数据软件采集原始数据。Trace Finder 4.1 软件对总离子流图中的色谱峰进行保留时间和色谱峰对齐校正、滤噪、数据处理分析以及与数据库匹配计算。采用 Microsoft Excel 2010 软件对数据进行处理并作图。

2 结果与分析

2.1 色谱条件优化

2.1.1 色谱柱的选择

本研究分别选用 Accucore aQ 柱 (150 mm×2.1 mm, 2.6 μm)、ACQUITY UPLC HSS T3 柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm) 和 Hypersil™ ODS-2 C₁₈ 柱(100 mm×2.1 mm, 3 μm) 3 种色谱柱进行验证实验。通过比较同等浓度标准溶液的色谱峰响应强度、峰型和分离程度选择合适的色谱柱。通过实验结果可知, Hypersil™ ODS-2 C₁₈ 色谱柱色谱峰型不佳且灵敏度较低, 阿维菌素、溴氰菊酯和联苯菊酯等化合物未被检测出。相对于 Accucore aQ 柱, 选用 HSS T3 柱分析时 57.6%的化合物响应值增高, 其中差异较明显的是噻嗪酮、硫线磷、萎锈灵、毒死蜱和残杀威。响应值分别比 Accucore aQ 柱高了 77%、94%、98%和 57%。但是, 茚虫威、丙环唑、联苯菊酯、敌百虫和伊维菌素的响应值明显降低, 分别降低了 81%、50%、23%、165%和 600%。除此之外 Accucore aQ 柱的峰型对称尖锐, 明显优于 HSS T3 柱。62 种农药在 Accucore aQ 色谱柱上的总离子流图如图 1 所示。因此, 综合考虑选择用 Accucore aQ 柱作为本研究的色谱柱。

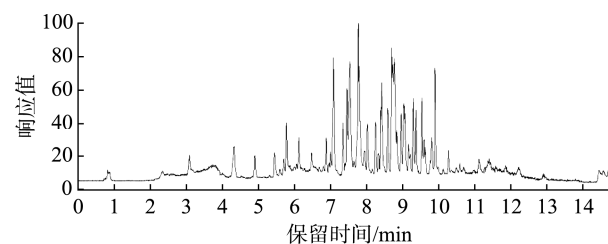


图1 62种农药混合标准溶液在Accucore aQ色谱柱上的色谱图
Fig.1 Chromatogram of 62 kinds of mixed pesticides standard solutions with Accucore aQ chromatographic column

2.1.2 流动相的选择

分别选用①乙腈-0.1%甲酸水溶液、②乙腈-5 mmol 乙酸铵(0.1%甲酸)、③甲醇(含 5 mmol 乙酸铵)-水(含 0.1%甲酸+5 mmol 乙酸铵)3种流动相进行比较。通过对比 50 ng/mL 标准品溶液的响应值,可以看出采用①、②流动相条件时,部分化合物无法被检测到,例如氰戊菊酯、溴氰菊酯、甲基毒死蜱、氟氰戊菊酯。而采用③流动相条件时,所有化合物均能被检测到,且甲拌磷、甲拌磷亚砷、阿维菌素、伊维菌素等化合物的响应值提高了 1~3 个数量级。分析原因主要是因为这些化合物极性较弱,出峰时间相对较晚,且离子加合方式主要以加铵的方式呈现,因此根据流动相条件,在有机相中加入适量的乙酸铵能显著提高这些化合物的电离效率,从而提高其响应值。而甲醇相对于乙腈来

说更易挥发和电离,因此使用甲醇(含 5 mmol 乙酸铵)-水(含 0.1%甲酸+5 mmol 乙酸铵)作为流动相条件。

2.2 质谱条件优化

本研究采用高分辨质谱的一级质谱全扫描和数据依赖的二级质谱扫描方式,可同时实现定性筛查与定量检测,该模式可结合高能碰撞解离(higher-energy collision dissociation, HCD)碎片离子质谱图精准定性,提高结果准确性,满足检测需求。根据化合物的性质和特点,选用正离子扫描方式,设置扫描范围为 50~900 m/z 。其中一级质谱分辨率为 70000,二级质谱分辨率为 17500。选用 20、40、60 3种碰撞能量对化合物进行碎裂,最后可得到一张在 3 种能量下碰撞产生的碎片离子加合图,使碎片信息更丰富,如图 2 所示。

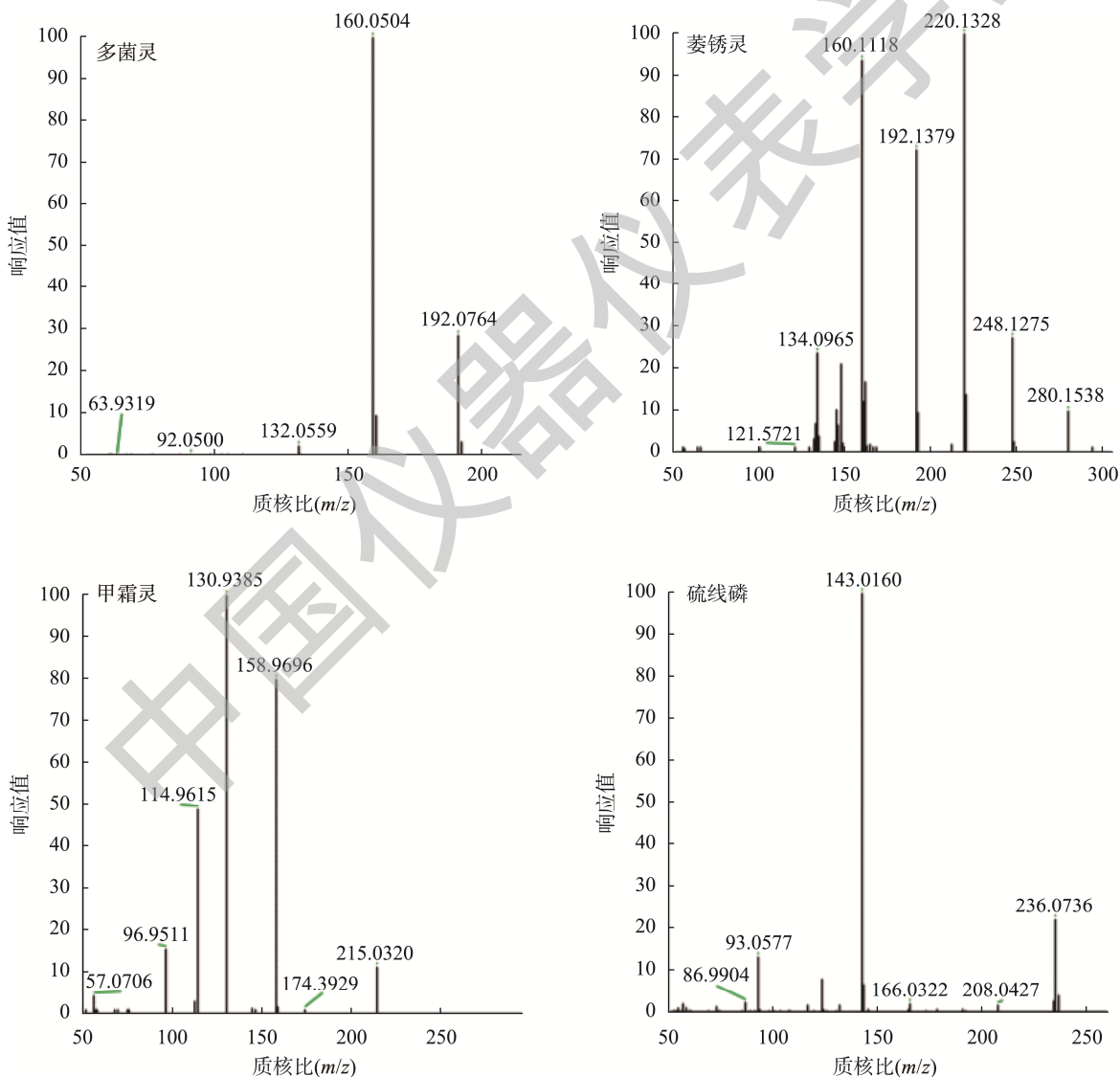


图2 不同化合物的碎片离子图

Fig.2 Spectrogram of fragment ions in different compounds

2.3 数据库的建立

利用 Trace Finder 4.1 软件, 将前期收集 62 种农药化合物的分子式、加合方式以及携带电子数等信息输入软件, 可得到每种农药的准确理论一级离子质量数。再将 62 种化合物标准溶液按照 1.2.3 和 1.2.4 中的方法和条件, 在 Xcaliber 软件中建立分析方法和序列。同时利用 mzVault 2.3 软件得到每种农药化合物的保留时间和准确碎片离子质量数等信息。选择一级离子为定量离子, 强度较高的两种二级碎片离子作为定性离子, 通过 mzVault 2.3 和 Trace Finder 4.1 软件, 建立 62 种农药的化合物数据谱库和谱图匹配的质谱库。详细信息见表 1。

2.4 提取条件优化

2.4.1 提取溶剂的选择

乙腈因其提取效率高, 适用范围广并且能够沉淀蛋白的特点, 是目前农兽药分析中最常用的提取溶剂^[24-26]。本研究中以新鲜阴性大菱鲆为空白样品, 添加浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的混合标准物质溶液, 分别选择 100%乙腈、1%甲酸乙腈/水(10:2, V:V)、乙腈/水(10:2, V:V) 3 种溶液作为提取液。以回收率为指标选择合适的提取溶液。结果显示, 选用 100%乙腈作为提取溶剂时, 高浓度乙腈下蛋白质变性速率过快, 会造成样品迅速成团结块, 目标化合物被大量变性蛋白质包裹而不易被解离提取^[27]。而通过向样品中先加入 2 mL 水溶液再加入乙腈提取的方式能明显改善结块现象。加标回收结果显示, 1%甲酸乙腈/水、乙腈/水两种提取方式中所有化合物均能被检测出, 但是 1%甲酸乙腈-水体系中各化合物的回收率在 50%以上, 且部分化合物回收率相比乙腈-水体系有显著的增加, 40.9%的化合物回收率增加了 10%~20%, 11.4%的化合物回收率增加了 20%以上, 例如甲基硫菌灵(91%)、莠灭净(46%)、增效醚(42%)、扑草净(51%)。分析原因主要是大部分农药化合物(例如有机磷、氨基甲酸酯类)在碱性环境中比较敏感容易分解^[28], 向提取溶剂中加入适量酸能有效维护这些化合物的稳定性, 从而提高其回收率。因此, 选择 1%甲酸乙腈-水溶液作为提取溶剂。

2.4.2 净化条件优化

水产品中含有较多的蛋白质、脂肪酸和一定的油脂。如果提取液不经过净化处理, 其中的杂质会对质谱分析的稳定性和准确性产生负面的影响, 产生较强的基质效应^[29]。因此, 通过净化处理去除样品中的干扰杂质对确保结果的准确性显得尤为重要。本研究采用分散固相萃取法对样品溶液进行净化处理, 使用 PSA 和 C_{18} 去除基质中的干扰物质, 如脂肪酸、有机酸、脂类和蛋白质等^[30]。通过向阴性大菱鲆鱼肉中加入最终浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的标准溶液, 按照 1.2.1 中的前处理过程对样品进行分析, 分别考察 PSA

和 C_{18} 添加量各为 0、50、100、300 和 500 mg 时对各化合物回收率的影响, 从而得出最佳添加比例。结果由图 3 可以看出, C_{18} 和 PSA 的添加对回收率结果影响显著。由于 PSA 和 C_{18} 能有效吸附基质中的杂质, 从而降低基质效应的干扰, 所以随着 C_{18} 和 PSA 添加量的增加, 回收率为 60%~130%的化合物占比逐渐增加, 在添加量为 300 mg 时, 回收率为 60%~130%的化合物比例从 50 mg 的 70%增加到 92%。而添加量继续增加到 500 mg 时, 回收率为 60%~130%的化合物比例下降到 73%, 回收率小于 60%的化合物的则增加到 15%。因此综合考虑 C_{18} 和 PSA 的添加量最终为 300 mg。

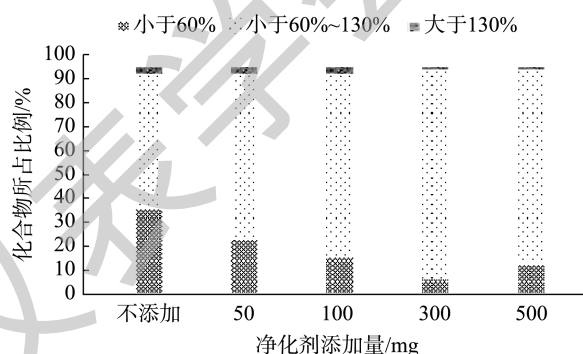


图3 C_{18} 和PSA添加量对鱼肉样品回收率的影响
Fig.3 Effects of C_{18} and PSA addition on the recovery in fish samples

2.5 方法学验证

2.5.1 线性范围、相关系数和定量

实验中选用大菱鲆为空白基质样品, 按照 1.2.1 中方法进行前处理。分别向空白基质提取液中加入适量的混合标准储备液, 配制成 1、2、5、20、50、100 和 200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 7 种质量浓度的基质匹配标准溶液。在 1.2.3 和 1.2.4 的条件下通过高效液相色谱-高分辨质谱法进行准确定量, 以目标化合物峰面积为纵坐标(Y), 质量浓度为横坐标(X, $\mu\text{g}/\text{L}$), 制作标准曲线, 计算回归方程以及相关系数(r^2)。采用向空白样品中逐级降低加标浓度的方法确定定量限(limit of quantitation, LOQ), 以 $S/N=10$ 确定最低加标浓度为方法的定量限。通过表 1 可以看出, 方法的线性范围足以覆盖样品中 0.0004~0.0800 mg/kg 的污染物浓度范围, 即两个数量级, 表明高效液相色谱-串联轨道阱高分辨质谱仪器具有可接受的定量能力。此方法的相关系数(r^2)除了甲基毒死蜱($r^2=0.9880$)外均大于 0.99。定量限为 2~10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 满足欧盟通用的默认最大残留限量(maximum residue limit, MRL) 0.01 mg/kg 。具体线性范围、相关系数以及定量限如表 1 所示。

表 1 62 种化合物的化学式、精确质量数、保留时间及在鱼肉中性线性范围、相关系数、LOQs 及回收率
 Table 1 Molecular formula, accurate masses, retention times and the correlation coefficients, linear ranges, LOQs and recoveries of 62 kinds of compounds

名称	线性方程	一级离子理论 质量数(m/z)	一级离子质量数实 测值与理论值偏差 ($\Delta m/z$)/ppm	二级离子实测 质量数(m/z)	相关 系数(r^2)	线性范围 /($\mu\text{g/L}$)	LOQs /($\mu\text{g/kg}$)	保留时间 /min
涕灭威亚砷 a	$Y=2.00 \times 10^5 X - 1.06 \times 10^6$	207.07979	-1.256	89.0419, 132.0477	0.9975	2~200	2	5.14
涕灭威 b	$Y=1.11 \times 10^5 X - 9.17 \times 10^5$	213.06682	-2.367	89.0419, 116.0528	0.9959	1~200	2	8.21
涕灭威砷 a	$Y=1.02 \times 10^6 X - 3.55 \times 10^6$	223.07470	1.369	86.0600, 148.0426	0.9983	1~200	2	5.51
阿维菌素 b	$Y=2.35 \times 10^5 X - 1.49 \times 10^6$	895.48143	-1.521	183.0624, 240.1121	0.9953	10~20 0	10	11.73
多菌灵 a	$Y=6.74 \times 10^6 X - 2.10 \times 10^7$	192.07675	2.476	160.0505, 132.0556	0.9967	1~200	2	6.54
仲丁威 b	$Y=6.32 \times 10^5 X - 1.16 \times 10^6$	230.11515	2.311	95.0491, 152.0706	0.9959	1~100	2	8.92
茚虫威 a	$Y=8.80 \times 10^5 X - 3.43 \times 10^6$	528.07799	1.113	218.0423, 203.0188	0.9976	1~200	2	10.91
多效唑 a	$Y=1.98 \times 10^6 X - 5.89 \times 10^6$	294.13677	0.367	70.0399, 125.0152	0.9904	1~200	2	10.17
增效醚 c	$Y=4.68 \times 10^6 X - 1.68 \times 10^7$	356.24315	-2.687	177.0910, 119.0855	0.9930	1~200	2	11.33
毒草胺 a	$Y=4.67 \times 10^6 X - 8.67 \times 10^6$	212.08367	-3.410	170.0367, 94.0651	0.9964	1~100	2	9.53
丙环唑 a	$Y=1.68 \times 10^6 X - 8.00 \times 10^6$	342.07706	-2.048	158.9762, 204.9817	0.9908	1~200	2	10.79
西草净 a	$Y=1.32 \times 10^7 X - 2.46 \times 10^7$	214.11209	1.591	124.0871, 96.0556	0.9965	1~200	2	8.97
噻苯达唑 a	$Y=8.46 \times 10^6 X - 8.77 \times 10^6$	202.04334	1.085	175.0325, 131.0603	0.9974	1~200	2	7.27
乙酰甲胺磷 a	$Y=9.96 \times 10^4 X - 4.02 \times 10^7$	184.01918	0.937	142.9926, 112.9996	0.9968	1~200	2	3.89
甲草胺 a	$Y=1.67 \times 10^6 X - 8.77 \times 10^6$	270.12553	-1.255	238.0993, 162.1277	0.9947	1~50	2	10.45
秀灭净 a	$Y=1.34 \times 10^7 X - 2.35 \times 10^7$	228.12774	-2.347	186.0807, 96.0556	0.9956	1~200	2	9.57
啉菌酯 a	$Y=5.66 \times 10^6 X - 1.42 \times 10^7$	404.12410	-1.249	344.1039, 329.0794	0.9973	1~200	2	9.78
恶虫威 a	$Y=7.81 \times 10^5 X + 2.26 \times 10^5$	224.09173	2.337	109.0284, 167.0702	0.9952	1~100	2	8.77
联苯菊酯 b	$Y=1.67 \times 10^6 X - 8.77 \times 10^6$	445.11526	-3.102	181.1011, 166.0777	0.9981	10~10 0	10	12.08
噻嗪酮 a	$Y=9.73 \times 10^6 X - 1.34 \times 10^6$	306.16346	0.159	201.1056, 116.0528	0.9915	1~200	2	11.25
硫线磷 a	$Y=3.34 \times 10^6 X - 6.43 \times 10^6$	271.09498	0.837	158.9697, 130.9384	0.9946	1~100	2	11.00
甲萘威 a	$Y=6.15 \times 10^5 X - 1.42 \times 10^6$	202.08626	-0.974	145.0647, 117.0698	0.9953	1~100	2	9.10
3 羟基克百威 a	$Y=8.92 \times 10^5 X - 2.61 \times 10^6$	238.10738	1.226	163.0753, 135.0804	0.9942	1~200	2	7.42
克百威 a	$Y=3.36 \times 10^6 X - 1.44 \times 10^6$	222.11247	2.216	123.0440, 165.0910	0.9908	1~200	2	8.78
萎锈灵 a	$Y=6.00 \times 10^6 X - 2.29 \times 10^6$	236.07398	-2.654	143.0163, 93.0573	0.9946	1~200	2	9.07
杀虫脒 a	$Y=4.08 \times 10^6 X - 1.45 \times 10^7$	197.08400	-1.325	117.0573, 125.0152	0.9987	1~200	2	6.82
毒死蜱 a	$Y=1.34 \times 10^6 X - 5.61 \times 10^6$	349.93356	-3.356	197.9274, 114.9614	0.9956	1~200	2	11.50
甲基毒死蜱 c	$Y=2.09 \times 10^5 X - 3.76 \times 10^5$	338.92881	-1.249	142.9926, 289.8760	0.9880	5~200	10	11.08
蝇毒磷 a	$Y=2.09 \times 10^6 X - 1.15 \times 10^6$	363.02174	3.216	226.9926, 306.9591	0.9927	1~200	2	10.79
敌敌畏 a	$Y=1.17 \times 10^6 X - 3.63 \times 10^6$	220.95318	0.465	127.0155, 144.9817	0.9936	5~200	5	8.78
乙霉威 a	$Y=8.48 \times 10^5 X + 7.65 \times 10^6$	268.15433	-0.567	180.1019, 152.0706	0.9967	1~100	2	9.81
乐果 a	$Y=2.39 \times 10^6 X - 6.04 \times 10^6$	230.00690	2.135	198.9647, 170.9897	0.9928	1~200	2	7.45
伏杀硫磷 a	$Y=1.31 \times 10^6 X - 2.10 \times 10^6$	367.99414	1.004	182.0003, 139.0059	0.9924	1~100	2	10.88
辛硫磷 a	$Y=7.23 \times 10^5 X + 9.88 \times 10^6$	299.06138	0.659	129.0447, 95.0491	0.9916	1~100	2	10.83
甲基嘧啶磷 a	$Y=7.60 \times 10^6 X - 1.02 \times 10^7$	306.10358	-1.549	108.0556, 164.1182	0.9913	1~200	2	10.84
扑草净 a	$Y=1.54 \times 10^7 X - 6.29 \times 10^7$	242.14339	-2.067	158.0494, 200.0964	0.9959	1~200	2	10.04
霜霉威 a	$Y=5.05 \times 10^6 X - 2.02 \times 10^7$	189.15975	2.169	102.0549, 144.1019	0.9976	1~200	2	4.77
残杀威 b	$Y=4.61 \times 10^5 X - 2.27 \times 10^5$	232.09441	1.364	111.0440, 168.0655	0.9978	1~100	2	8.73
啶硫磷 a	$Y=3.09 \times 10^6 X + 4.29 \times 10^6$	299.06138	1.006	147.0552, 163.0324	0.9933	1~100	2	10.69
鱼藤酮 a	$Y=1.72 \times 10^6 X - 6.83 \times 10^6$	395.14891	-2.364	213.0910, 192.0781	0.9971	1~100	2	10.49
西马津 a	$Y=4.59 \times 10^6 X - 2.08 \times 10^6$	202.08540	-2.168	132.0323, 104.001	0.9951	1~100	2	8.87
甲基硫菌灵 a	$Y=2.86 \times 10^6 X - 1.62 \times 10^6$	343.05292	-1.225	151.0324, 311.0267	0.9957	1~100	2	8.69

表 1(续)

名称	分子式	一级离子理论质量数(m/z)	一级离子质量数实测值与理论值偏差($\Delta m/z$)/ppm	二级离子实测质量数(m/z)	相关系数(r^2)	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	LOQs/($\mu\text{g/kg}$)	保留时间/min
三唑酮 a	$Y=1.72\times 10^6 X-4.52\times 10^6$	294.10038	-0.667	197.0727, 141.0101	0.9909	1~200	2	10.15
三唑磷 a	$Y=1.23\times 10^6 X-1.27\times 10^6$	314.07228	0.927	162.0661, 119.0603	0.9934	1~200	2	10.25
敌多虫 a	$Y=1.07\times 10^6 X-4.14\times 10^6$	256.92985	2.397	127.0155, 220.9531	0.9949	1~200	2	7.29
抑草唑 a	$Y=6.17\times 10^6 X-2.63\times 10^7$	297.05560	-1.039	158.9762, 255.0086	0.9960	1~200	2	9.30
异丙威 a	$Y=1.25\times 10^6 X+1.06\times 10^6$	194.11756	-0.224	97.0491, 137.0960	0.9936	1~200	2	9.39
依维菌素 b	$Y=1.92\times 10^5 X+1.84\times 10^5$	897.49708	3.212	329.2075, 457.2530	0.9957	5~100	2	12.09
马拉硫磷 a	$Y=1.74\times 10^6 X-1.52\times 10^6$	331.04334	2.116	99.0076, 127.0389	0.9944	1~200	2	10.09
甲霜灵 a	$Y=6.99\times 10^6 X-1.41\times 10^7$	280.15433	-0.826	220.1332, 192.13829	0.9927	1~200	2	9.47
甲胺磷 a	$Y=7.60\times 10^6 X-1.02\times 10^7$	142.00861	-0.659	124.9820, 109.9822	0.9982	1~200	2	3.09
杀扑磷 b	$Y=6.45\times 10^5 X-2.90\times 10^5$	324.95108	3.216	85.0396, 145.0066	0.9977	1~100	2	9.69
灭多威 a	$Y=9.64\times 10^5 X-8.90\times 10^5$	163.05357	-2.664	70.0499, 90.0011	0.9974	1~200	2	4.48
速灭磷 a	$Y=8.73\times 10^5 X-3.58\times 10^6$	225.05225	-1.367	127.0193, 193.0257	0.9982	1~200	2	7.98
久效磷 a	$Y=1.75\times 10^6 X-7.66\times 10^6$	224.06824	1.384	127.0154, 98.06004	0.9984	1~200	2	6.67
氧乐果 a	$Y=3.05\times 10^6 X-1.00\times 10^7$	214.02974	2.283	142.9926, 182.9875	0.9977	1~200	2	4.63
甲拌磷亚砷 a	$Y=2.42\times 10^6 X-9.24\times 10^6$	277.01502	-1.206	142.9384, 170.9697	0.9915	1~200	2	9.30
氰戊菊酯	$Y=3.04\times 10^5 X-2.51\times 10^6$	437.16234	-0.633	125.0152, 167.0622	0.9962	10~200	10	11.70
溴氰菊酯 c	$Y=2.50\times 10^5 X-2.18\times 10^6$	521.00590	2.642	278.9009, 171.9880	0.9977	10~200	10	11.66
抗蚜威 a	$Y=1.20\times 10^7 X-5.72\times 10^7$	239.14974	1.369	72.0443, 182.1289	0.9956	1~200	2	8.27
氟氰菊酯 c	$Y=7.36\times 10^5 X-4.92\times 10^6$	469.19335	2.006	199.0929, 157.0459	0.9967	10~200	10	11.39

注: 表中 a 表示加合方式为 $[M+H]^+$, b 表示加合方式为 $[M+Na]^+$, c 表示加合方式为 $[M+NH_4]^+$ 。

2.5.2 基质效应

基质效应(matrix effects, ME)通常发生在质谱测定中的电离步骤, 其中基质组分可能会通过抑制或增强共洗脱目标分析物的信号而引起一些定量问题^[31]。ME/%=[(基质匹配标准曲线的斜率-溶剂标准曲线的斜率)/溶剂标准曲线的斜率] $\times 100\%$ 。ME 值低于 -20% 为基质抑制效应; ME 值介于 -20% ~ 20% 之间弱基质效应; ME 值高于 20% 为基质增强效应^[32]。本研究分析制作了质量浓度为 10、20、50、100、200 ng/mL 的纯溶剂和鱼肉基质溶液两种标准曲线, 如图 4, 根据 ME 计算方法, 可以看出在大菱鲆基质中, 有 51.2% 化合物表现出弱 ME (在 -20% 至 20% 之

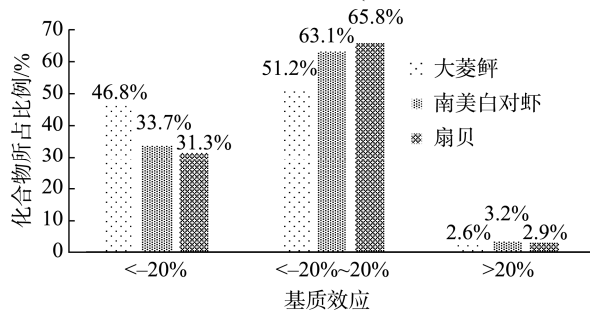


图 4 62 种农药化合物在水产品中的基质效应

Fig. 4 Matrix effects of the 62 kinds of pesticides in aquatic products

间, 被认为是无显著 ME), 46.8% 化合物为基质抑制效应。而南美白对虾和扇贝中弱 ME 的化合物分别为 63.1% 和 65.8%, 远高于大菱鲆基质。这表明大菱鲆的 ME 比扇贝和南美白对虾的更强。分析原因可能由于鱼肉中含有较多的脂肪和蛋白质等物质。因此, 为确保结果准确性, 应使用基质标准曲线来进行定量分析, 从而降低 ME 的影响。

2.5.3 方法的准确性和精密度

为考察方法的准确性和精密度, 分别在大菱鲆、南美白对虾以及扇贝空白基质中进行添加水平为每种化合物 1 倍定量限、2 倍定量限和 10 倍定量限的加标回收实验, 每个添加水平重复实验 6 次。由表 2 可知, 大菱鲆、南美白对虾以及扇贝中, 62 种农药化合物 3 种添加水平回收率分别为 61.4%~112.4%、63.7%~119.6%、66.2%~113.5%, 相对标准偏差分别为 2.1%~16.5%、2.6%~13.4% 以及 2.7%~15.2%, 精密度与准确度满足实验要求。

2.6 实际样品检测

为了进一步评估该方法在实际场景中的适用性, 本研究将所建立的方法应用于当地水产市场的 30 份水产品 (其中大菱鲆、扇贝、南美白对虾各 10 份) 的农药筛查分析, 并利用本研究建立的基质匹配校准曲线对阳性分析物同时

进行定量。根据表 3 分析结果可知, 共有 5 批次大菱鲂样品和 2 批次南美白对虾中检测出农药残留化合物, 分别为西马津、扑草净、毒死蜱、溴氰菊酯和毒草胺。根据《日本肯定列表制度》可知, 西马津在鱼肉中限量为 10000 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 扑草净、毒草胺以及毒死蜱的限量为 0.01 mg/kg 。根据 GB 31650—2019《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》可知, 溴氰菊酯在鱼肉中限量为 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。因此, 检出的 7 批次农药阳性样品皆符合相关标准要求。

表 2 3 种基质的回收率和精密度($n=6$)

Table 2 Recovery rates and precisions of 3 kinds of matrices ($n=6$)

基质	添加水平	回收率/%	精密度/%
大菱鲂	1 LOQ	61.4~108.2	3.2~16.5
	2 LOQ	67.6~112.4	2.1~10.3
	10 LOQ	78.2~106.0	5.2~14.2
南美白对虾	1 LOQ	63.7~116.2	2.6~11.5
	2 LOQ	68.5~106.3	6.1~13.4
	10 LOQ	75.1~119.6	4.3~12.4
扇贝	1 LOQ	66.2~107.3	2.7~15.2
	2 LOQ	74.1~113.5	3.5~10.7
	10 LOQ	78.9~105.2	5.3~11.2

表 3 实际样品检测结果($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Table 3 Result of actual samples ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

种类	大菱鲂	大菱鲂	大菱鲂	大菱鲂	大菱鲂	南美白	南美白
	1	2	3	4	5	对虾 1	对虾 2
西马津	10.2	/	/	/	/	/	/
扑草净	/	3.7	/	/	/	5.2	/
溴氰菊酯	/	/	/	15.6	12.3	/	/
毒草胺	/	/	5.6	/	/	4.3	/
毒死蜱	/	/	/	/	/	/	4.2

注: /为低于检出限。

3 结论

本研究开发并验证了一种新的高效液相色谱-串联轨道阱高分辨质谱方法, 用于水产品中农药残留污染物的筛查和定量。建立了一个包含 62 种农药的保留时间、一级和二级碎片离子精确质量信息的数据库, 以便在没有准备标准品的情况下通过数据库快速搜索进行化合物识别。方法验证中表明, 该方法对于水产品中农药的筛查定量具有足够的灵敏度, 并且在重复性、灵敏度、线性及基质效应方面表现出令人满意的定量特性。该方法在实际样品中的应用验证了其筛查和定量能力。这些结果表明, 该方法可靠、高效且简便, 能够满足多种可疑农药残留污染物高通量常规检测的需求。该研究可为其他动物源性样品中农药残留分析方法的制定提供借鉴, 也可水产品中最大残留物限量的制定提供参考。由于本研究仅验证了 62 种农药化合物, 且基质种类仅有鱼类、贝类和虾类 3 种, 因此在后续研究

中可对更多的农药化合物的数量和基质种类作进一步探讨研究。

参考文献

- [1] BANK W. Fish to 2030: Prospects for fisheries and aquaculture [Z]. 2013.
- [2] 张楷文, 张海燕, 孔聪, 等. 水产养殖环境中农兽药物的污染暴露水平及其风险影响评价[J]. 环境科学, 2024, 45(1): 151-158.
ZHANG KW, ZHANG HY, KONG C, *et al.* Exposure level and risk impact assessment of pesticides and veterinary drugs in aquaculture environment [J]. Environ Sci, 2024, 45(1): 151-158.
- [3] 王守英. 高压液相色谱-高分辨质谱快速筛查养殖环境及水产品中农药残留的研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2020.
WANG SY. Research on rapid screening of pesticide residues in aquaculture environment and aquatic products by high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2020.
- [4] 谢瑜杰, 全凯旋, 彭涛, 等. 液相色谱-四极杆/静电场轨道阱质谱快速筛查和确证畜禽肉及水产品中 160 种兽药残留[J]. 分析实验室, 2023, 42(6): 748-759.
XIE YJ, TONG KX, PENG T, *et al.* Rapid screening and confirmation of 160 veterinary drugs in livestock and poultry meat and aquatic products by liquid chromatography-quadrupole/orbitrap mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2023, 42(6): 748-759.
- [5] 孙娟, 杨静, 赵春晖, 等. 改进的 QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中 19 种兽药残留[J]. 食品与机械, 2023, 39(7): 40-47.
SUN J, YANG J, ZHAO CH, *et al.* Modified QuEChERS method combined with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for simultaneous determination of 19quinolones and sulfonamides in aquatic products [J]. Food Mach, 2023, 39(7): 40-47.
- [6] 陶威, 张苏珍, 田蕴, 等. UPLC-MS/MS 法测定水产品中 7 种喹诺酮类兽药残留[J]. 水产养殖, 2023, 44(3): 26-32.
TAO W, ZHANG SZ, TIAN Y, *et al.* UPLC-MS/MS for the determination of seven quinolones residues in aquatic products drug [J]. J Aquac, 2023, 44(3): 26-32.
- [7] 袁娜, 杨臻, 乔璐, 等. 中国与主要贸易国水产品中农药残留限量标准对比分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(10): 4244-4256.
YUAN N, YANG Z, QIAO L, *et al.* Comparative analysis of pesticide residue limit standards in aquatic products between China and major trading countries [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(10): 4244-4256.
- [8] 王维茜, 杜业刚, 陈玉浩. 水产品中农药残留国内外标准体系分析与检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(11): 3690-3696.
WANG WQ, DU YG, CHEN YH. Analysis of domestic and foreign standard system and research progress of detection methods for pesticide residues in aquatic products [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(11): 3690-3696.
- [9] 金慧玲, 刘真真, 范晓民, 等. 磁性“一步法”-液相色谱-串联质谱法测定水产品中 28 种有机磷农药残留[J]. 分析化学, 2024, 52(3): 419-439.
JIN HL, LIU ZZ, FAN XM, *et al.* Determination of 28 kinds of organophosphorus pesticides in aquatic products by magnetic “one-step” method combined with liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2024, 52(3): 419-439.
- [10] 鞠玲燕, 李兆杰, 王骏, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱快速筛查水产品中 28 种农药类环境激素[J]. 分析测试学报, 2017, 36(12): 1445-1451.
JU LY, LI ZJ, WANG J, *et al.* Rapid screening of 28 pesticides endocrine disruptors in aquatic products by ultrahigh performance liquid

- chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high-resolution mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2017, 36(12): 1445–1451.
- [11] 符靖雯, 黄子敬, 陈孟君, 等. 气相色谱-电子捕获检测器快速测定水产品中多种农药及兽药残留[J]. *理化检验(化学分册)*, 2018, 54(9): 1015–1019.
- FU JW, HUANG ZJ, CHEN MJ, *et al.* Rapid determination of pesticide and veterinary drug residues in aquatic products by gas chromatography-electrocapture detector [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2018, 54(9): 1015–1019.
- [12] 杜小粉, 董全. 酶联免疫吸附分析技术及其在食品农药残留检测中的应用[J]. *食品科学*, 2009, 30(17): 331–333.
- DU XF, DONG Q. Application of enzyme-linked immunosorbent assay in detection of pesticide residues in foods [J]. *Food Sci*, 2009, 30(17): 331–333.
- [13] 吕丽兰, 张娅, 陆覃昱, 等. DPPs 类有机磷农药宽谱酶联免疫吸附分析方法的建立[J]. *西南农业学报*, 2022, 35(11): 2659–2666.
- LV LL, ZHANG Y, LU TY, *et al.* Establishment of broad spectrum enzyme linked immunosorbent assay for organophosphorus pesticide in the DPPS group [J]. *Southwest Chin J Agric Sci*, 2022, 35(11): 2659–2666.
- [14] LI J, DING Y, CHEN H, *et al.* Development of an indirect competitive enzyme-linked immunosorbent assay for propiconazole based on monoclonal antibody [J]. *Food Control*, 2022, 134(4): 108–115.
- [15] DAVID O, RIMAYI C, ANYANA M, *et al.* Alternative calibration techniques for counteracting the matrix effects in GC-MS-SPE pesticide residue analysis-A statistical approach [J]. *Chemosphere*, 2015, 118(1): 35–43.
- [16] ATTALLAH, EMAD R. Development and validation of multi-residue method for determination of 412 pesticide residues in cotton fiber using GC-MS/MS and LC-MS/MS [J]. *J Text I*, 2018, 109(1): 46–63.
- [17] BHATTACHARYYA S, POI R, SEN MB, *et al.* Establishment of modified QuEChERS-GC-MS-LC-MS/MS method for simultaneous screening of multi-class multi-pesticide residues in betelvine and consumer risk assessment [J]. *Microchem J*, 2022: 179(11): 444–452.
- [18] TKLA B, PB B, NT C. Quantification of 397 pesticide residues in different types of commercial teas: Validation of high accuracy methods and quality assessment [J]. *Food Chem*, 2022, 370(2): 258–264.
- [19] SHIN J, CHOI SJ, PARK YH, *et al.* Comparison of QuEChERS and liquid-liquid extraction methods for the simultaneous analysis of pesticide residues using LC-MS/MS [J]. *Food Control*, 2022, 141(11): 77–83.
- [20] PSZCZOLINSKA K, SHAKEEL N, BARCHANSKA H. A simple approach for pesticide residues determination in green vegetables based on QuEChERS and gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Food Compos Anal*, 2022, 114: 124–133.
- [21] 唐雪妹, 陈志廷, 黄健祥, 等. 超高效液相色谱-高分辨质谱非靶向快速筛查果蔬中农药残留[J]. *分析测试学报*, 2021, 40(12): 1720–1727.
- TANG XM, CHEN ZT, HUANG JX, *et al.* Rapid untargeted screening of pesticide in fruits and vegetables by ultra-performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2021, 40(12): 1720–1727.
- [22] 王勇, 张宪臣, 华洪波, 等. 超高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱联用快速测定水产品及干制水产品制品中的 116 种农药和 24 种生物毒素残留[J]. *现代食品科技*, 2022, 38(1): 371–390.
- WANG Y, ZHANG XC, HUA HB, *et al.* Simultaneous determination and confirmation of 116 pesticides residues and 24 biotoxins in aquatic product and dried aquatic product by ultra liquid chromatography coupled with quadrupole/exactive orbitrap mass spectrometry [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2022, 38(1): 371–390.
- [23] TRAN-LAM TT, PHAM PT, BUI MQ, *et al.* Organophosphate esters and their metabolites in marine fish from Vietnam: Analytical method development and validation [J]. *J Food Compos Anal*, 2024, 131(7): 266–281.
- [24] ACOSTA DA, RIAL BC, RICARDO D, *et al.* Optimization and validation of a QuEChERS-based method for the simultaneous environmental monitoring of 218 pesticide residues in clay loam soil [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 753(3): 1–17.
- [25] ASLANTAS S, GOLGE O. Determination of 355 pesticides in lemon and lemon juice by LC-MS/MS and GC-MS/MS [J]. *Food Chem*, 2023, 12(9): 1–12.
- [26] HOLMES B, DUNKIN A, SCHOEN R, *et al.* Single-laboratory ruggedness testing and validation of a modified QuEChERS approach to quantify 185 pesticide residues in salmon by liquid chromatography- and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(21): 5100–5106.
- [27] 黄鸾玉, 吴祥庆, 陈秀荔, 等. 分散固相萃取结合液相色谱-串联质谱法测定水产品中 11 种四环素类药物[J]. *肉类研究*, 2020, 34(12): 61–67.
- HUANG LY, WU XQ, CHEN XL, *et al.* Determination of 11 tetracycline residues in aquatic products using dispersive solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Meat Res*, 2020, 34(12): 61–67.
- [28] COLLIMORE WA, BENT GA. A newly modified QuEChERS method for the analysis of organochlorine and organophosphate pesticide residues in fruits and vegetables [J]. *Environ Monit Assess*, 2020, 192(2): 128.
- [29] 郭思言, 丁涛, 殷耀, 等. 高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱对水产品中未知污染物的非定向快速筛查与测定[J]. *色谱*, 2019, 37(1): 15–20.
- GUO SY, DING T, YIN Y, *et al.* Rapid untargeted screening and determination of unknown contaminants in aquatic products by high performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2019, 37(1): 15–20.
- [30] 韩梅, 侯雪, 邱世婷, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱测定豆类杂粮中 53 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 10(6): 2437–2445.
- HAN X, HOU X, QIU ST, *et al.* Determination of 53 kinds of pesticide residues in coarse cereals by ultra performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 10(6): 2437–2445.
- [31] BAI MK, TANG RX, LI GR, *et al.* High-throughput screening of 756 chemical contaminants in aquaculture products using liquid chromatography/ quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Food Chem: X*, 2022, 15: 100380.
- [32] FERRER C, LOZANO A, AGÜERA A. Overcoming matrix effects using the dilution approach in multiresidue methods for fruits and vegetables [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(42): 7634–7639.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介



张梅超, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 965361047@qq.com