

实验技术与方法

超临界色谱串联静电场轨道阱质谱法测定蔬菜水果中高极性农药残留

徐骞, 卢大胜, 邱歆磊, 冯超, 林元杰, 乐孙阳, 陈宇航, 金玉娥
(上海市疾病预防控制中心, 上海 200336)

摘要: **目的** 建立基于超临界色谱技术(SFC)结合静电场轨道阱质谱法(Q-Orbitrap)对蔬菜水果中12种高极性农药残留量的测定方法。**方法** 样品用1%酸化甲醇提取, 提取液经分散固相萃取净化, 以Ultra Silica柱(150 mm×2.1 mm, 3 μm)和Obelisc R柱(150 mm×2.1 mm, 5 μm)为分离柱, 使用超临界色谱-串联静电场轨道阱质谱(SFC-Q-Orbitrap)测定, 以分段式混合产物离子扫描, 采用同位素内标校准曲线定量。**结果** 12种农药在20.0~500 μg/L范围内线性关系良好, 决定系数(R^2)均>0.997, 在0.05、0.20 mg/kg 2个加标浓度下的平均回收率为80.2%~120%, 相对标准偏差(RSD, $n=6$)为2.14%~14.6%, 方法的检出限为0.010 1~0.016 2 mg/kg, 定量下限为0.050 mg/kg。**结论** 方法具有操作简单、专一性强、定量准确、测定高效等优点, 经实际样品测试, 可满足蔬菜水果中高极性农药残留的检测。

关键词: 高极性; 农药残留; 超临界色谱; 静电场轨道阱质谱

中图分类号: R155 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8456(2022)02-0254-08

DOI: 10.13590/j.cjfh.2022.02.010

Determination of polar pesticide residues in vegetable and fruit by supercritical fluid chromatography-Q-Orbitrap

XU Qian, LU Dasheng, QIU Xinlei, FENG Chao, LIN Yuanjie, LE Sunyang, CHEN Yuhang, JIN Yu'e
(Shanghai Municipal Center for Disease Control and Prevention, Shanghai 200336, China)

Abstract: Objective To establish a method for determination of 12 polar pesticide residues in vegetables and fruits by supercritical fluid chromatography-Q-Orbitrap (SFC-Q-Orbitrap). **Methods** The samples were extracted with 1% acidified methanol, and the extract was purified by dispersed solid phase extraction, separated by ultra silica column (150 mm×2.1 mm, 3 μm) and obelisc r column (150 mm×2.1 mm, 5 μm), determined by SFC-Q-Orbitrap, scanned by segmented mixed product ions, and quantified by isotope internal standard calibration curve. **Results** The calibration curves for 12 pesticides exhibited good linearity in the range of 20.0-500 μg/L, with the correlation coefficients(R^2) above 0.997. The average recoveries at 0.05 and 0.20 mg/kg spiked levels were in the range of 80.2%-120% and the relative standard deviations (RSD, $n=6$) were in the range of 2.14%-14.6%. The limits of detection and the limits of quantification were 0.010 1-0.016 2 mg/kg and 0.050 mg/kg. **Conclusion** The method has the advantages of simple operation, accurate quantification and high efficiency. It can meet the requirements determination of high polar pesticide residues in vegetables and fruits.

Key words: Polar pesticide residues; supercritical fluid chromatography; Q-Orbitrap

极性农药是指正辛醇水分配系数 $\log P_{o/w} < 1$ 的农药^[1], 与非极性农药相比, 其总产量并不算高, 但我国对于极性农药的使用量占比上居于世界前

列^[2]。2019年农药行业规模以上企业化学农药原药(100%)产量为225.4万吨, 同比增加1.4%。其中, 除草剂产量为93.5万吨, 同比增长0.4%, 占农药总产量的41.5%; 杀虫剂产量为38.9万吨, 同比下降2.1%, 占农药总产量的17.3%; 杀菌剂产量为16.5万吨, 同比增长0.3%, 占农药总产量的7.3%。百草枯作为一种高效的除草剂, 一直深受广大农民朋友的认可, 但百草枯对人和动物具有极强的毒性且临床无特效解毒剂, 同样也引起人民对其在食品中残留问题的关注。高极性农药中有一些还具有三致毒性, 如丁酰肼属于2B类致癌物质, 其水解副

收稿日期: 2021-09-30

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC1601300); 上海市科学技术委员会项目(19142201900); 食品司安全风险预测预警项目

作者简介: 徐骞 男 技师 研究方向为农药残留分析

E-mail: xuqian@sdc.sh.cn

通信作者: 金玉娥 女 副主任技师 研究方向为痕量有机污染物分析 E-mail: jinyue@sdc.sh.cn

产物对动物具有潜在的致癌作用^[3]。另外,极高性农药的不当使用甚至滥用问题以及长期低剂量暴露会对环境和人体健康造成的重大威胁。目前,我国《GB2763—2021 食品中农药最大残留限量》对548个农药制定了最大残留限量要求和推荐检测方法^[4],其中极高性农药的检测方法相对孤立,而且部分极高性农药没有对应测试方法,一些测试方法采用衍生手段,前处理过程复杂且稳定性较难控制。因此需建立一个分析速度快、通量大、准确度高的方法来测定食品中该类农药残留,为各种农副产品提供农药残留本底水平数据以及为健康风险评估和限量法规的制定提供数据基础。

目前针对极高性农药残留的检测的方法主要有:毛细管电泳法^[5]、离子色谱法^[6]、分子印迹技术^[7]、亲水作用色谱法^[8-11](Hydrophilic interaction chromatography, HILIC)和超临界色谱法^[12]等,超临界流体的密度与液体相似,具有很好的溶解能力,可用于分析极性和吸附性强、热稳定性差的物质;同时其扩散系数和黏度又接近于气相色谱,传质阻力小,因此超临界色谱的分离度更大、理论塔板数更高、分离时间更短,更具技术优势^[13]。同时,静电场轨道阱是一种高分辨质谱,是通过计算离子围绕中心电极做圆周运动的频次来推测化合物精确分子量,对于小分子测定相较于飞行时间质谱有更好的分辨率。因此,本研究将超临界色谱-静电场轨道阱质谱结合,建立蔬菜水果中12种极高性农药残留的检测方法。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

Q Exactive Orbitrap 静电场轨道阱质谱(Thermo,美国);Nexera UC online SFC 在线超临界色谱(岛津,日本);5810R 高速离心机(Eppendorf,德国);ME403 电子天平(Mettler,瑞士)。

农药标准品:杀草强、矮壮素、灭蝇胺、野燕枯、春雷霉素、沙蚕毒素、霜霉威、乙撑硫脲、敌草快、百草枯、丁酰肼、马来酰肼(纯度为99.3%、99.5%、98.2%、98.7%、87.9%、99%、96.8%、99.7%、93.4%、81.6%、99.9%、99.9%, Dr. Ehrenstorfer GmbH);内标:矮壮素-D4、沙蚕毒素-D6、乙撑硫脲-D4、马来酰肼-D2、敌草快-D4、丁酰肼-D6(纯度为98.4%、98.5%、96.3%、97%、96.5%、100 ng/uL, Dr. Ehrenstorfer GmbH);灭蝇胺-D4、霜霉威-D7、百草枯-D8(纯度为99%、98.2%、99%, CDN);野燕枯-13C6(纯度为99.6%, ANPEL);杀草强-13C2, 15N2(纯度为96.3%, TRC);甲酸(质谱级,上海安

谱实验科技股份有限公司),甲醇(色谱纯,美国赛默飞世尔科技),十八烷基键合硅胶层析填料(C18, 40~100目,上海安谱实验科技股份有限公司)。

1.2 方法

1.2.1 前处理方法的建立

称取10g均质样品于50mL离心管中,加入适量的去离子水,使样品中的含水量调整到约10mL。加入100μL浓度为10μg/mL的内标溶液,再加入10mL 1%甲酸-甲醇及1颗陶瓷均质子,充分震荡2min, 5000 r/min 离心3min。取上2mL上清液,加入100mg C18于10mL离心管中涡旋振荡, 5000 r/min 离心3min。取上清液,过0.22μm 聚偏氟乙烯(PVDF)微孔滤膜后待测。

1.2.2 标准溶液的配制

分别精确称量适量农药标准品及内标于10mL容量瓶(百草枯、敌草快及其同位素内标用塑料容量瓶),用甲醇定容(百草枯、敌草快及其同位素内标用10%的乙腈水溶液定容,避光保存),配置成1.00mg/mL的标准储备液和内标储备液。再取1.00mg/mL的标准储备液0.1mL于10mL容量瓶中,用50%甲醇水定容,配制成10mg/L的标准使用液。分别移取不同体积的标准用50%的甲醇水溶液稀释成浓度为20.0、50.0、100、200、500μg/L的标准工作溶液,其中内标浓度为100μg/L。

1.2.3 色谱条件

色谱柱:Restek: Ultra Silica 3μm 150mm×2.1mm 和 Obelisc R 5μm 150mm×2.1mm(用于测试百草枯和敌草快);柱温:40℃;进样量:10μL;流动相A:CO₂;流动相B1:1.0%甲酸+8%水+91%甲醇;流动相B2:3.0%甲酸+10%水+20mmol 甲酸铵+87%乙腈(用于测试百草枯和敌草快);补偿剂C:0.1%甲酸+10mmol 甲酸铵+0.9%水+99%甲醇;流动相流速:0.8mL/min;补偿剂流速:0.2mL/min;梯度洗脱见下表1。

表1 液相色谱梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution system for liquid chromatography

时间/min	流动相A/%	流动相B/%
0	80	20
4	20	80
8	20	80
9	80	20
15	80	20

1.2.4 质谱条件

电喷雾离子化源(Electron spray ionization, ESI);扫描模式:正离子模式;检测方式:Full Scan+

ddMS; 喷雾电压为 3.8 kV, 离子传输管温度为 320 °C, 鞘气流速为 40 arb, 辅助气流速为 10 arb, 辅助气温度为 350 °C。质谱的扫描模式为分段式混合产物离子扫描 (Sequential window acquisition of all theoretical mass spectra, SWATH), 属于全扫描-非数据依赖性采集 (Full scan-data independent acquisition, FS-DIA), 扫描范围 60~900 m/z , 分辨率 70 000 FWHM, 自动增益控制 (Automatic gain control, AGC) 1e6, 最大

注入时间 (Maximum injection time, MAX IT) 100 ms。SWATH 参数 (Data independent acquisition, DIA): 分辨率: 17 500, AGC: 1e6, 质量窗口范围 (Isolation window) 25 m/z , 重复采集循环数 (Loop count) 5, 碰撞能量 (Collision energy): 20; 60。12 种农药及其同位素的名称、分子式、母离子精确质量数和碎片离子精确质量数见表 2, 图谱见图 1~2。

表 2 12 种农药及其同位素的名称、保留时间、加合方式、母离子精确质量数和碎片离子精确质量数

Table 2 The names, retention time, addition mode, exact mass number of parent ions and fragment ions of 12 pesticides and their isotopes

序号	中文名	保留时间	母离子精确质量数	加和方式	碎片离子精确质量数 1	碎片离子精确质量数 2
1	杀草强	4.49	85.050 9	[M+H] ⁺	57.045 0	58.040 2
2	杀草强-13C2,15N2	4.48	89.050 9	[M+H] ⁺	59.044 9	60.040 2
3	矮壮素	5.88	122.073 1	M ⁺	58.065 4	60.080 8
4	矮壮素-D4	5.87	126.098 3	M ⁺	59.071 7	61.087 1
5	灭蝇胺	4.81	167.104 0	[M+H] ⁺	85.050 9	125.082 2
6	灭蝇胺-D4	4.80	171.129 2	[M+H] ⁺	86.057 2	129.107 4
7	丁酰肼	4.27	161.092 1	[M+H] ⁺	143.081 7	115.086 7
8	丁酰肼-D6	4.26	167.129 9	[M+H] ⁺	147.106 9	119.111 9
9	野燕枯	5.01	250.141 7	M ⁺	118.065 3	234.110 9
10	野燕枯-13C6	5.00	256.141 7	M ⁺	121.065 3	240.110 9
11	春雷霉素	5.94	380.166 3	[M+H] ⁺	112.075 8	200.103 3
12	沙蚕毒素	5.51	150.040 5	[M+H] ⁺	104.982 7	61.010 8
13	沙蚕毒素-D6	5.50	156.078 3	[M+H] ⁺	106.995 3	63.023 4
14	霜霉威	5.51	189.159 8	[M+H] ⁺	144.102 0	102.055 0
15	霜霉威-D7	5.50	196.203 9	[M+H] ⁺	151.146 1	105.073 9
16	乙撑硫脲	4.17	103.032 5	[M+H] ⁺	86.005 9	69.044 8
17	乙撑硫脲-D4	4.16	107.057 7	[M+H] ⁺	90.031 1	73.070 0
18	马来酰肼	4.25	113.034 5	[M+H] ⁺	85.039 6	67.029 2
19	马来酰肼-D2	4.24	115.047 1	[M+H] ⁺	87.052 2	68.035 5
20	敌草快	6.33	183.091 6	[M ²⁺ -H] ⁺	168.068 2	157.076 1
21	敌草快-D4	6.32	187.116 8	[M ²⁺ -H] ⁺	172.093 4	161.101 3
22	百草枯	6.03	186.115 1	[M] ²⁺	171.092 7	144.081 1
23	百草枯-D8	6.02	194.164 3	[M] ²⁺	179.143 1	152.131 5

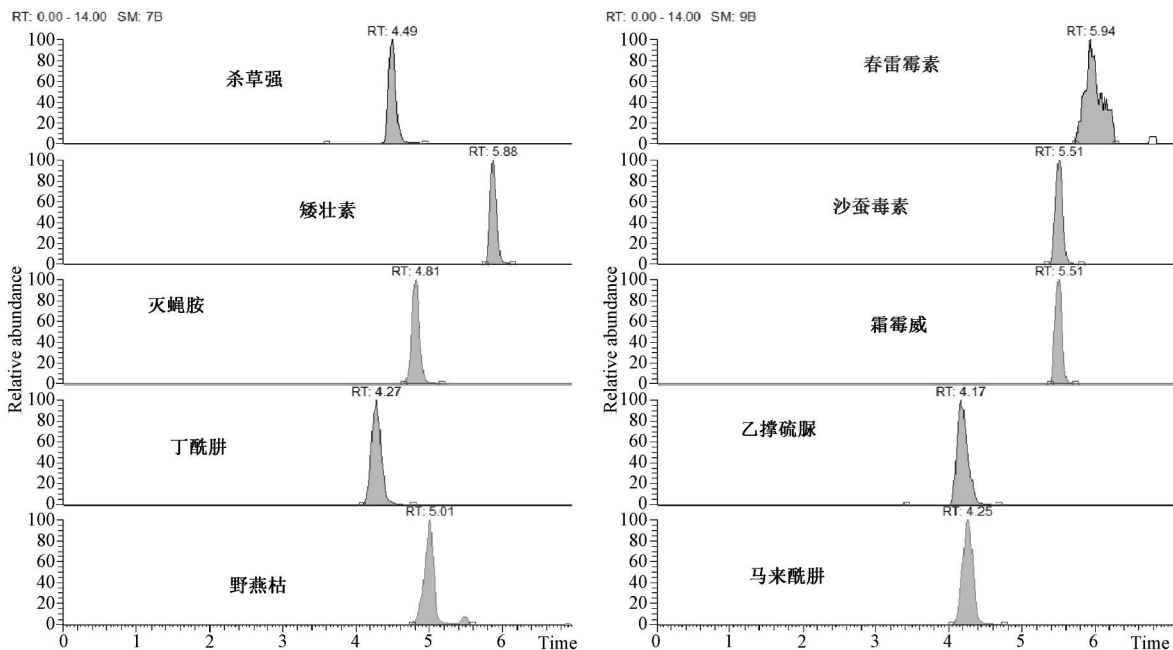


图 1 10 种高极性农药的 TIC 图

Figure 1 The TIC of 10 high polar pesticides

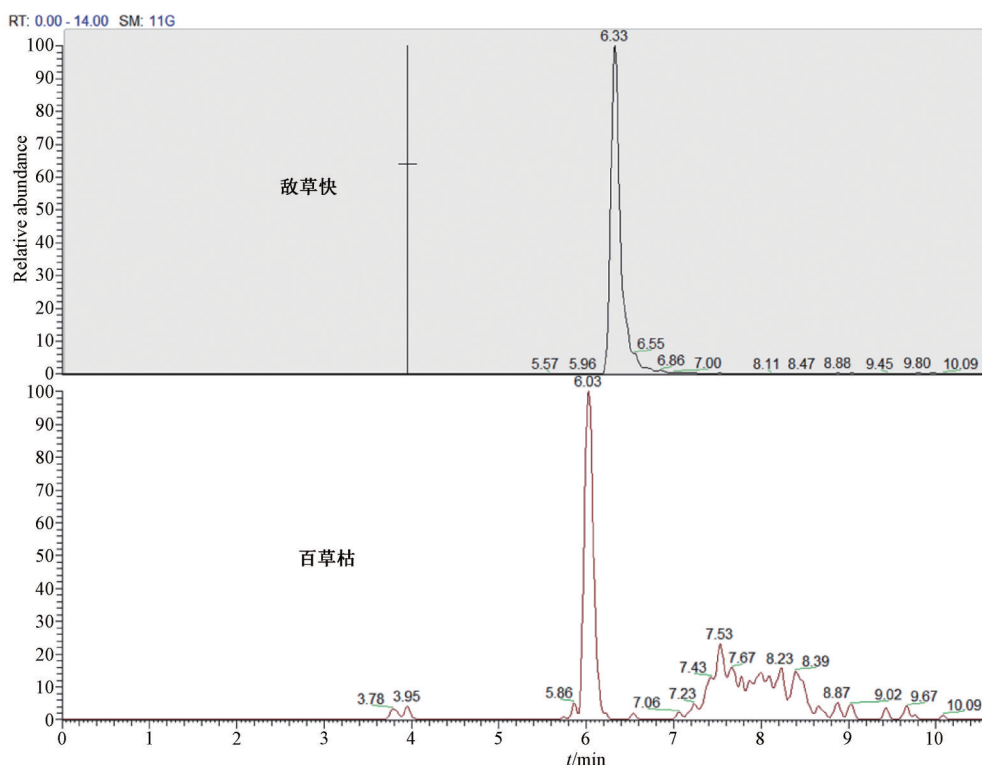


图2 敌草快和百草枯的TIC图

Figure 2 The TIC of Diquat and Paraquat

2 结果

2.1 色谱柱的选择

根据文献报道和仪器的适用性,本实验选用适配SFC高扩散和低黏度液体的UC色谱柱 Shim-pack UC-Diol 150 mm×2.1 mm、3 μm, Shim-pack UC-RP 150 mm×2.1 mm、3 μm,具有亲水性相互作用的色谱柱 Torus DEA 100 mm×3.0 mm、1.7 μm, Shodex NH2P-50 2D 150 mm×2.0 mm、5 μm, Ultra Silica 150 mm×2.1 mm、3 μm;以及可以用多种色谱分离模式的色谱柱 Obelisc R 150 mm×2.1 mm、5 μm 来进行比较。

结果显示,UC系列RP柱和Diol柱,HILIC DEA柱和NH2P柱在测定一些化合物时会有叉峰出现(图3),推测流动相的pH值影响化合物存在形态,从而与不同填料之间发生多种机理的保留吸附,导致色谱峰的二次保留;Ultra Silica柱能在够3.2~6.3 min内实现10个农药化合物的有效保留并分离,但百草枯和敌草快这两个化合物在色谱上显示有严重的峰拖尾现象;改用二氧化硅表面键合阳离子基团和长疏水链结合阴离子基团的Obelisc R色谱柱,百草枯和敌草快得到分离且峰型优异。因此,此次实验最终选择Ultra Silica和Obelisc R这2根色谱柱。

2.2 流动相条件优化

SFC不同于常规液相色谱,是通过改变纯CO₂的密度来改变弱极性溶质保留值,即通过调节有机改性剂、添加剂和去离子水来改变其保留值,使其分析领域覆盖正向色谱、反向色谱和HILIC色谱,本实验通过调整有机溶剂中的pH值、含水量及盐的浓度来优化极高性化合物的峰形和响应。对于SFC,所有的改性剂、添加剂都是加在有机溶剂中的,通过加适量的去离子水可以扩展溶质极性。图4显示灭蝇胺的色谱峰形随改性剂中水含量提高而明显改善,当有机溶剂中含水量为8%时峰形最佳;调节pH值和盐的浓度也可以调整色谱峰形,丁酰肼在1%甲酸条件下峰形更显尖锐,沙蚕毒素在不加甲酸铵的情况下具有更好的色谱响应。因此,此次实验选择1.0%甲酸+8%水+91%甲醇为有机相B1。对于像百草枯和敌草快这类强极性物质,它们与固定相的相互作用过强,通常无法洗脱出来或洗脱得到的峰形很差。此问题通常通过向流动相添加强极性添加剂得到解决,本实验通过调整甲酸和甲酸铵的含量使这两个化合物在色谱上能够有效保留,最终选择3.0%甲酸+10%水+20 mmol甲酸铵+87%乙腈为有机相B2。

2.3 净化方法优化

在农药残留的分析中,常用的净化剂有C18、乙

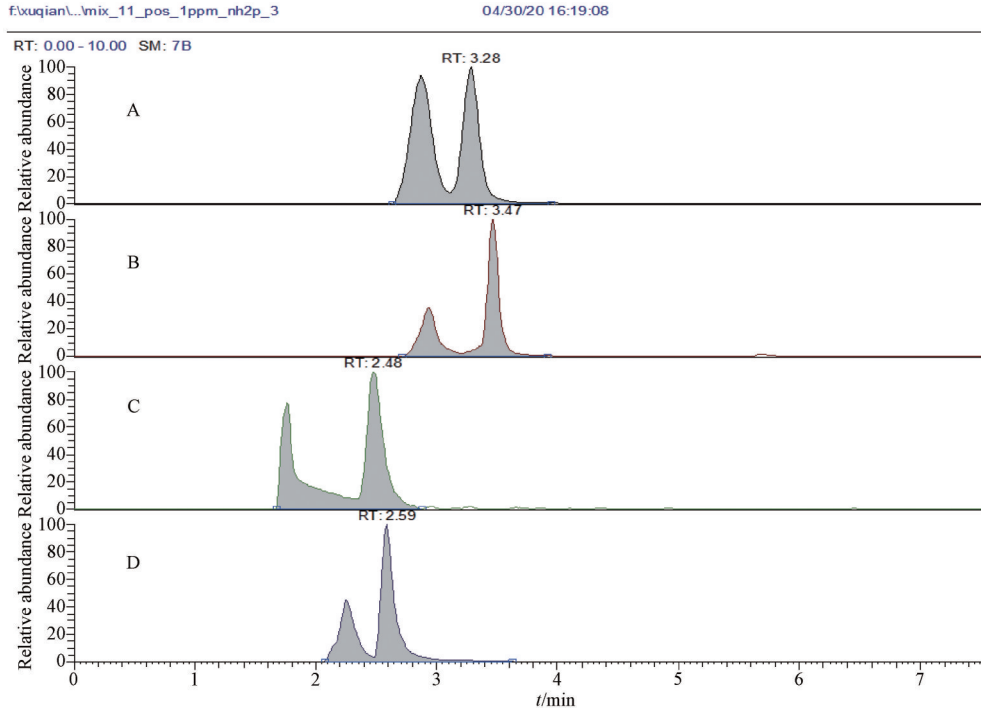
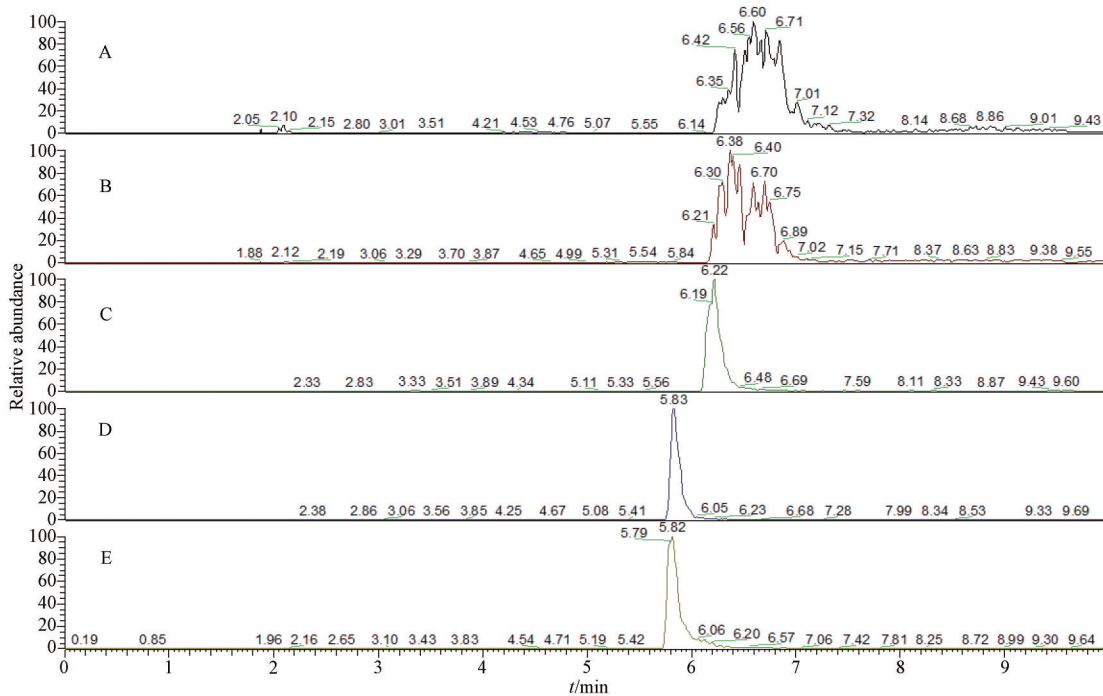


图3 在不同色谱柱上分叉的色谱峰(A:灭蝇胺在NHP2柱;B:野燕枯在Diol柱;C:沙蚕毒素在DEA柱;D:矮壮素在RP柱)

Figure 3 The chromatographic peaks bifurcated on different columns



注:A:含2%的水;B:含4%的水;C:含6%的水;D:含8%的水;E:含10%的水

图4 不同水含量灭蝇胺的峰形

Figure 4 The peak shape of cyromazine with different water content

二胺-N-丙基硅烷化硅胶(Primary-secondary amine, PSA)和石墨化碳黑(Graphitized carbon black, GCB),分别用于去除脂肪,非极性干扰物、脂肪酸,有机酸,部分糖、色素和固醇等。在空白苹果基质中添加0.2 mg/kg混合标准溶液,考察用PSA、C18和GCB做分散固相萃取净化对目标农药的影响。

本研究发现(图5)GCB对百草枯、敌草快、沙蚕毒素和野燕枯等有明显吸附,其回收率在60%左右,可能和这几个化合物在分子空间构型上接近平面有关;PSA对丁酰肼有一定吸附,回收率在70%左右;C18对目标化合物几乎没有吸附,其回收率超过80%,因此方法选择C18作为分散固相萃取的净

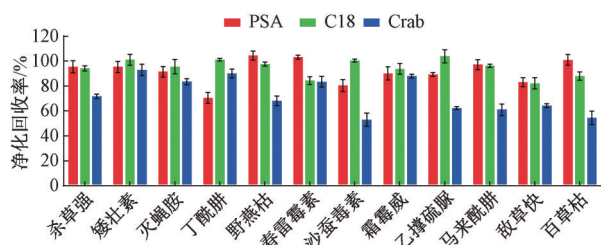


图5 3种分散吸附剂对12种农药的净化效果

Figure 5 Purification effect of 12 pesticides with 3 dispersive sorbents

化剂。

2.4 方法学验证

2.4.1 线性范围和决定系数

采用内标法定量,以各农药与其的同位素面积的比值为纵坐标,两者质量浓度比值为横坐标,12种农药在20.0~500 μg/L浓度范围内呈良好的线性关系,决定系数 R^2 均>0.997,详见表3。

表3 12种农药线性范围、线性方程、决定系数及检出限、定量限

Table 3 Linear range, linear equation, correlation coefficient, LOD and LOQ of 12 pesticides

农药名称	线性范围	线性方程	决定系数	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
杀草强	20~500	$y=0.058x-0.026$	0.999 9	0.015 9	0.050
矮壮素	20~500	$y=0.077x-0.024$	0.999 9	0.011 6	0.050
灭蝇胺	20~500	$y=0.075x-0.022$	0.999 9	0.014 2	0.050
丁酰肼	20~500	$y=0.068x-0.08$	0.999 9	0.014 9	0.050
野燕枯	20~500	$y=0.054x-0.032$	0.999 5	0.010 1	0.050
春雷霉素	20~500	$y=0.078x-0.079$	0.999 8	0.010 2	0.050
沙蚕毒素	50~1 000	$y=0.065x-0.094$	0.997 2	0.014 6	0.050
霜霉威	20~500	$y=0.095x-0.051$	0.999 6	0.015 1	0.050
乙撑硫脲	20~500	$y=0.082x-0.045$	0.999 7	0.016 4	0.050
马来酰肼	20~500	$y=0.024x-0.07$	0.999 6	0.010 4	0.050
敌草快	20~500	$y=0.01x-0.065$	0.999 5	0.016 2	0.050
百草枯	20~500	$y=0.094x-0.048$	0.999 6	0.012 6	0.050

2.5 方法应用

为了验证方法的实用性,利用所建立的方法对市售20批次蔬菜水果样品进行高极性农药残留分析。结果显示(表5):阳性样品共检出4个批次,检出3种农药残留。其中,霜霉威的检出率最高,灭蝇胺残留量最高,均未超过GB 2763—2021的限量要求。

3 讨论

超临界色谱常用二氧化碳作为水相,用有机溶剂作为改性剂。在选择合适的改性剂时,通常需考虑改性剂的洗脱强度(P'),甲醇、乙腈、乙醇和异丙醇的 P' 值分别为6.6、6.2、5.2和4.3,其中甲醇的 P' 更接近于水,而且甲醇在多种缓冲盐和样品上具有更好的溶解度,这种溶解度可能导致更好的整体峰形。本实验选用甲醇做有机相时,春雷霉素的峰形在甲醇体系下明显优于其他体系。

农药在液相色谱质谱联用上主要呈现基质抑

2.4.2 检出限和定量限

取不含待测物的空白样品,按上述方法处理后添加农药混合标准溶液,按各定量离子信噪比的3倍计算检出限(Limits of detection, LOD),按信噪比的10倍计算测定定量限(Limits of quantification, LOQ)。当取样量为10.0 g时,12种农药的LOD为0.010 1~0.016 4 mg/kg, LOQ为0.050 mg/kg。详见表3。

2.4.3 准确度和精密度

在苹果和卷心菜样品中添加0.05和0.20 mg/kg两个水平的混合农药标准溶液,每个加标浓度做6次平行试验。结果表明(表4):12种农药平均回收率(Average recovery, ARR)在80.2%~120%之间,相对标准偏差(RSD)在2.14%~14.61%之间。该方法具有较好的准确度和精密度,满足日常高极性农残分析的要求。

制效应,C18去除了基质中非极性的组分,降低基质效应,从而增加了化合物在质谱上的响应,提高了灵敏度。此外,定量检测采用了一一对应的同位素内标,通过内标法校正待测农药,进一步提高检测结果准确度。

在对实际样品测定中,豇豆样品中检出灭蝇胺、黄瓜样品中检测矮壮素、葡萄样品和白菜样品中检出霜霉威,均属于该类农作物常用的农药,可能是菜农对使用农药的安全间隔期过短或违规使用,导致此类高极性农药的少量检出。

本研究通过选择合适的色谱柱、优化有机相溶液,建立了超临界色谱-静电场轨道阱质谱测定蔬菜水果中12种高极性农药残留的检测方法。该方法具有操作简单、准确定量、高效测定等优点,满足蔬菜水果中高极性农药残留的检测,为高极性农药残留定量方法的完善提供了参考依据。

表4 12种农药在苹果和卷心菜基质中的平均回收率及相对标准偏差

Table 4 The average recovery and relative standard deviation of 12 pesticides in apple and cabbage substrates

编号	化合物名称	苹果低浓度加标(n=6)			苹果高浓度加标(n=6)		
		回收率范围/%	ARR/%	RSD/%	回收率范围/%	ARR/%	RSD/%
1	杀草强	91.7~109	98.6	6.43	92.3~103	96.3	4.76
2	矮壮素	93.3~107	99.1	4.74	90.8~106	95.4	6.11
3	灭蝇胺	81.1~95.1	85.4	5.93	82.2~92.5	88.6	3.99
4	丁酰肼	91.9~99.7	95.1	3.28	91.8~99.8	96.2	3.45
5	野燕枯	93.4~98.7	95.2	2.46	91.1~95.9	93.8	2.14
6	春雷霉素	84.7~112	92.9	10.90	84.2~112	92.1	11.50
7	沙蚕毒素	91.4~98.4	94.7	3.58	90.7~98.3	94.5	3.51
8	霜霉威	90.8~97.3	94.8	2.91	90.9~98.7	94.9	3.19
9	乙撑硫脲	91.1~104	96.5	4.82	92.6~101	96.0	3.13
10	马来酰肼	90.3~103	94.8	5.16	90.1~100	93.6	4.75
11	敌草快	83.1~112	97.6	10.90	86.3~104	96.5	7.68
12	百草枯	80.6~115	96.1	12.90	86.7~115	98.	12.70

编号	化合物名称	卷心菜低浓度加标(n=6)			苹果高浓度加标(n=6)		
		回收率范围/%	ARR/%	RSD/%	回收率范围/%	ARR/%	RSD/%
1	杀草强	91.5~106	90.9	6.84	91.97~107	90.7	7.63
2	矮壮素	95.6~103	98.6	2.55	91.72~101	99.7	3.85
3	灭蝇胺	82.3~92.0	81.3	5.40	81.20~99.8	90.4	7.37
4	丁酰肼	96.4~99.9	92.5	2.58	90.04~97.9	99.2	3.50
5	野燕枯	90.2~97.1	90.3	3.00	95.71~99.7	90.5	3.57
6	春雷霉素	81.6~120	97.9	14.10	81.96~105.6	83.9	9.78
7	沙蚕毒素	91.1~96.5	93.4	2.24	91.38~98.4	92.3	3.20
8	霜霉威	91.0~99.4	98.5	3.54	92.71~98.8	90.5	3.60
9	乙撑硫脲	92.3~106	98.0	5.02	91.70~109.8	91.8	6.86
10	马来酰肼	91.2~99.2	100.0	3.81	90.85~98.9	106.0	5.52
11	敌草快	81.2~117	90.8	13.30	89.3~117	95.1	10.80
12	百草枯	95.3~120	94.4	10.20	80.15~114	84.7	14.60

表5 市售蔬菜水果中高极性农药的检出结果

Table 5 Detected results of high polar pesticides in vegetables and fruits

序号	化合物名称	浓度/(mg/kg)	种类	限值/(mg/kg)
1	灭蝇胺	0.153	杀虫剂	1.0
2	矮壮素	0.026	植调剂	0.1
3	霜霉威	0.035~0.094	杀菌剂	0.2

参考文献

[1] DIMITRIJEVIC' A, IGNJATOVIC' L, TOT A, et al. Simultaneous extraction of pesticides of different polarity applying aqueous biphasic systems based on ionic liquids [J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 243: 646-653.

[2] 鲁晶, 杨学春. 草甘膦对环境的影响研究进展 [J]. 安徽农学通报, 2017, 23(8): 71-75.

LU J, YANG X C. Research Progress on Environmental Impact of Glyphosate [J]. Anhui Agricultural Bulletin. 2017, 23(8): 71-75.

[3] 于观平, 王刚, 王素华, 等. 沙蚕毒素类杀虫剂研究进展 [J]. 农药学报, 2011, 13(2): 103-109.

YU G P, WANG G, WANG S H, et al. Progress of the research on the nereistoxin insecticides [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2011, 13(2): 103-109.

[4] 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763-2021[S]. 北京: 中国农业出版社, 2021.

National food safety standard Maximum residue limits of pesticides in food: GB 2763-2021 [S]. Beijing: China Agricultural Press, 2021.

[5] 张庆庆, 孟品佳, 王燕燕, 等. 毛细管区带电泳场放大进样

检测自来水中季铵盐类除草剂 [J]. 刑事技术, 2016, 41(4): 265-269.

ZHANG Q Q, MENG P J, WANG Y Y, et al. Analysis of Quaternary Ammonium Herbicides in Tap Water by Field-amplified Sample Stacking of Capillary Zone Electrophoresis [J]. Forensic Science and Technology, 2016, 41(4): 265-269.

[6] 张文, 闫军, 陈婷, 等. 离子色谱法同时测定饮用水中强极性农药草甘膦、草铵膦、乙炔利和调节膦 [J]. 分析实验室, 2021, 40(3): 307-311.

ZHANG W, YAN J, CHEN T, et al. Simultaneous detection of strongly polar pesticides glyphosate, glufosinate, ethephon and fosamine ammonium in drinking water by ion chromatography [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2021, 40(3): 307-311.

[7] GOMEZ-CABALLERO A, DIAZ-DIAZ G, BENGOTXEA O, et al. Water compatible stir-bar devices imprinted with underivatized glyphosate for selective sample clean-up [J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1451: 23-32.

[8] 赖建辉, 孙金影, 蔡志斌, 等. 高效液相色谱-串联质谱法快速测定食物中毒样品中的百草枯和敌草快 [J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(3): 1119-1124.

LAI J H, SUN J Y, CAI Z B, et al. Rapid determination of paraquat and diquat in food poisoning samples by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(3): 1119-1124.

[9] 黄何何, 吴媛, 徐敦明. 液相色谱-串联质谱法测定水果中 8 种极性农药残留量 [J]. 食品安全质量学报, 2018, 9(20):

- 5333-5339.
- HUANG H H, WU Y, XU D M. Determination of 8 kinds of polar pesticides residues in fruits by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2018,9(20):5333-5339.
- [10] HERRERA LÓPEZ S, SCHOLTEN J, KIEDROWSKA B, et al. Method validation and application of a selective multiresidue analysis of highly polar pesticides in food matrices using hydro-philic interaction liquid chromatography and mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2019, 1594: 93-104.
- [11] 黄景辉, 罗科丽, 黄兵等. HILIC-MS/MS 模式测定甘蓝中 11 种强极性、亲水性农药残留[J]. 农产品质量与安全, 2019, (4): 26-30.
- HUANG J H, LUO K L, HUANG Q, et al. Determination of 11 strong polar and hydrophilic pesticide residues in Cabbage by HILIC-MS/MS mode [J]. Quality And Safety Of Agro-Products, 2019, (4): 26-30.
- [12] ISHIBASHI M, ANDO T, SAKAI M, et al. High-throughput simultaneous analysis of pesticides by supercritical fluid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1266: 143-148.
- [13] 赵娜, 雷勇胜, 蒋庆峰等. 超临界流体色谱法在药物分析中的应用[J]. 现代仪器, 2012, 18(5): 7-10.
- ZHAO N, LEI Y S, JIANG Q F, et al. Application of supercritical fluid chromatography in drug analysis [J]. Modern Instruments & Medical Treatment, 2012, 18(5): 7-10.

《中国食品卫生杂志》顾问及第五届编委会名单

顾问:陈君石、黄璐琦、江桂斌、李林、沈建忠、吴清平、Jianghong Meng(美国)、Patrick Wall(爱尔兰)、Samuel Godfrey(加拿大)、Gerald Moy(美国)、Paul Brent(澳大利亚)、Marta Hugas(比利时)、Yukikko Yamada(日本)、Tom Heilandt(德国)、Andreas Hensel(德国)、Christopher Elliott(英国)、Christine Nelleman(丹麦)

主任委员:卢江

副主任委员:王竹天、李宁、孙长颢、王涛、谢剑炜、应浩、丁钢强、张峰、张永慧

主 编:吴永宁

编 委(按姓氏笔画排序)

丁钢强(中国疾病预防控制中心营养与健康所)	应 浩(中国科学院上海营养与健康所)
于 洲(国家食品安全风险评估中心)	张 丁(河南省疾病预防控制中心)
于维森(青岛市疾病预防控制中心)	张 峰(中国检验检疫科学研究院)
马 宁(国家食品安全风险评估中心)	张卫兵(南通市疾病预防控制中心)
马会来(中国疾病预防控制中心)	张立实(四川大学华西公共卫生学院)
马群飞(福建省疾病预防控制中心)	张永慧(广东省疾病预防控制中心)
王 君(国家食品安全风险评估中心)	张旭东(国家卫生健康委员会医院管理研究所)
王 茵(浙江省医学科学院)	张剑峰(黑龙江省疾病预防控制中心)
王 涛(浙江清华长三角研究院)	张朝晖(北京海关检验检疫技术中心)
王 硕(南开大学医学院)	张惠媛(北京海关检验检疫技术中心)
王 慧(上海交通大学公共卫生学院)	张遵真(四川大学华西公共卫生学院)
王永芳(国家卫生健康委员会卫生健康监督中心)	陈 波(湖南师范大学化学化工学院)
王竹天(国家食品安全风险评估中心)	陈 颖(中国检验检疫科学研究院)
王松雪(国家粮食与物资储备局科学研究院)	陈卫东(广东省市场监督管理局)
王晓英(中国动物疫病预防控制中心)	邵 兵(北京市疾病预防控制中心)
计 融(国家食品安全风险评估中心)	武爱波(中国科学院上海营养与健康所)
邓小玲(广东省疾病预防控制中心)	赵 舰(重庆市疾病预防控制中心)