

基质分散固相萃取结合气相色谱串联质谱法 快速筛查皂角米中的 73 种农药残留

张权, 周贻兵, 林野, 李磊, 吴玉田, 刘文政, 刘利亚, 郭华, 陈庆园*

(贵州省疾病预防控制中心-实验中心, 贵州贵阳 550004)

摘要: 利用基质分散固相萃取技术 (dSPE) 结合 GC-MS/MS 分析, 建立了皂角米中 73 种不同极性农药残留的快速筛查方法。皂角米样品用酸化乙腈经振荡提取和超声辅助提取, 然后加入萃取包高速离心, 取上清液加入纯化管中再进行分散固相萃取净化, 采用多反应监测扫描模式 (MRM) 进行监测, 基质匹配溶液内标法定量。各目标物在不同范围内呈良好的线性相关, 相关系数 (R^2) 均不小于 0.990, 方法的定量限 (LOQ, S/N=10) 为 2.5~20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在皂角米基质中进行加标回收考察试验, 平均回收率为 68.6%~110.7%, 相对标准偏差 RSD ($n=6$) 在 2.1%~9.7% 之间。与传统前处理方法 QuEChERS 法相比, 分散固相萃取技术在检测成本和处理速度上有一定优势, 且一次进样可同时分析 73 种农药, 准确、灵敏。该方法可为日后在食品风险监测领域对粮食中农药残留的筛查和确证、风险评估、定量仲裁等研究提供了技术支持。

关键词: 基质分散固相萃取; 气相色谱串联质谱; 农药残留; 皂角米; 定量分析

文章编号: 1673-9078(2021)11-354-363

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.11.0090

Rapid Screening of 73 Pesticide Residues in *Gleditsia Sinensis* Seeds by Matrix Solid-phase Dispersion Extraction Combined with Gas Chromatography-mass Spectrometry

ZHANG Quan, ZHOU Yibing, LIN Ye, LI Lei, WU Yutian, LIU Wenzheng, LIU Liya, GUO Hua,
CHEN Qingyuan*

(Experimental Center, Guizhou Center for Disease Control and Prevention, Guiyang 550004, China)

Abstract: A rapid screening method for 73 pesticide residues of different polarities in *Gleditsia sinensis* was established by matrix solid-phase dispersion extraction (dSPE) combined with GC-MS/MS analysis. The *Gleditsia sinensis* seed samples were extracted with acidified acetonitrile by shaking and ultrasonic-assisted extraction, and then added to the extraction bag for high-speed centrifugation. The supernatant was added to the purification tube and then subjected to dispersive solid-phase extraction purification. Multi-reaction monitoring scanning mode (MRM) was used for monitoring, and the matrix matching solution internal standard method was used for quantification. Each target had a good linear correlation in different ranges, with the correlation coefficients (R^2) not lower than 0.990, and limits of quantification (LOQs) in the range of 2.5 ~ 20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (S/N=10). In the spiked *Gleditsia sinensis* seed matrix, the average recovery rates were 68.6%~110.7% with the relative standard deviations (RSDs, $n=6$) between 2.1% and 9.7%. Compared with the traditional pretreatment method, QuEChERS, the dispersive solid-phase extraction technology has certain advantages in detection cost and processing speed, and can analyze 73 pesticides simultaneously

引文格式:

张权,周贻兵,林野,等.基质分散固相萃取结合气相色谱串联质谱法快速筛查皂角米中的 73 种农药残留[J].现代食品科技, 2021, 37(11):354-363

ZHANG Quan, ZHOU Yibing, LIN Ye, et al. Rapid screening of 73 pesticide residues in *Gleditsia sinensis* seeds by matrix solid-phase dispersion extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(11): 354-363

收稿日期: 2021-01-26

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFC1601806; 2017YFC1601805); 黔科合支撑[2017]2972

作者简介: 张权(1988-), 男, 技师, 研究方向: 色谱与质谱分析, E-mail: CDC_zhangquan@126.com

通讯作者: 陈庆园(1978-), 男, 研究员, 研究方向: 卫生检验与实验室质量控制, E-mail: jkzxcqy@126.com

by one injection with high accuracy and sensitivity. This method can provide technical support for future research on the screening and confirmation of pesticide residues in food, risk assessment, and quantitative arbitration in the field of food risk monitoring.

Key words: dispersive solid phase extraction (dSPE); gas chromatography mass spectrometry (GC-MS/MS); pesticide residues; *Gleditsia sinensis* seeds; quantitative analysis

皂荚属 (*Gleditsia japonica* var. *delavayi*) 系豆科苏木亚科, 约 12 种, 主要分布于亚洲、美洲、热带非洲。中国原产 8 种, 引进 1 种, 主要分布于河南、山东、贵州、云南等地^[1,2]。皂荚是皂荚属中唯一能食用种子外胚乳的种, 其外胚乳俗称皂角米, 又叫雪莲子、皂角仁、皂角精等。而贵州多产双荚皂角米, 该品种颗粒饱满, 呈天然淡黄色, 煮后口感软糯, 具有补肾、润肺、明目、提神补气之功效^[3,4]。由于近年来人们对绿色健康食品的崇尚, “物以稀为贵”的皂角米也价格倍增, 某些地区把种植皂角米作为一项脱贫致富的产业, 鼓励农民扩大种植面积, 其发展前景可观。而目前皂角米的农药残留问题报道较少, 同时相关部门也未发布皂角米相关产品的质量检验标准。由此可见, 建立一种准确、快速、成本低廉的皂角米中多种农药残留确证分析方法具有重要意义。

世界上常用农药有千余种之多, 每种农药的性质又是千差万别, 这些都给农残的筛查和准确定量带来一定的困难。而样品前处理更是农药残留检测的关键, 占整个分析过程 2/3 的时间^[5,6]。目前样品前处理方法正朝着简单化、节约化和微型化发展^[7-9]。而基质分散固相萃取法 (Dispersive solid phase extraction, dSPE) 是近几年在 QuEChERS (Quick、Easy、Cheap、Effective、Rugged、Safe) 基础上发展起来的新型样品前处理方法。相比固相萃取法 (Solid phase extraction, SPE)^[10]、凝胶渗透色谱 (Gel Permeation Chromatography, GPC)^[11]等传统方法, dSPE 法是将萃取和净化于一体, 具有操作简单, 高效, 无需特殊设备和有机溶剂用量少等优点^[12,13], 特别适合批量样品检测, 在时间效率、净化效果等方面都优于传统方法。其次, 皂角米中农残检测大多数是参照食品安全国家标准 GB23200.9-2016《粮谷中 475 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法》, 而皂角米与其他粮食作物最大的区别是其含有丰富的植物胶质, 当按照该标准进行样品前处理操作时, 样品提取液经旋蒸浓缩后呈胶状, 无法进行后续的净化操作, 所以该标准处理方法不适用于皂角米基质。同时, 气相色谱-串联质谱 (GC-MS/MS) 比气相色谱 (GC) 和气相色谱-质谱 (GC-MS) 更适合农残检测, 这是由于 GC-MS/MS 采用二级 MS 离子定性, 既可排除假阳性, 又可提高检测灵敏度和准确性^[14-16]。

本研究结合皂角米种植中经常喷洒的农药种类, 选择有机氯、有机磷、菊酯、氨基甲酸酯等 73 种代表性农药作为目标分析化合物, 其中涵盖 GB 2763-2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》在粮食中明确禁止在国内销售和使用的 25 种杀虫剂及杀菌剂, 以及糙米中有农药限量要求的指标。通过优化提取溶剂、dSPE 萃取管及纯化管的类型及用量, 建立 dSPE 结合 GC-MS/MS 快速测定皂角米中多种农药残留的快速筛查方法, 为日后在食品风险监测领域对粮食中农药残留的筛查和确证、风险评估、定量仲裁等研究提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

33 种药典中农药定制混标, 天津阿尔塔科技有限公司; 10 种氨基甲酸酯混合标准溶液, 农业部环境保护科研监测所; 16 种有机磷混合标准溶液, SB05-069-2008, 农业部环境保护科研监测所; 7 种菊酯混标, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 美国 O2si 公司; 其余 16 种农药标准品均购自于农业部环境保护科研监测所; 乙腈、丙酮, 色谱纯, 美国 TEDIA 公司; CNW dSPE 萃取包及纯化管, 上海安谱实验科技股份有限公司; 内标: 环氧七氯 (GSB 05-2317-2016, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$), 农业部环境保护科研监测所; 皂角米样品采集于贵州织金县、纳雍县、余庆县、修文县。

1.2 仪器设备

布鲁克 Scion-TQ 三重四级杆质谱联用仪, 美国 BRUKER 公司; SWLF-200 多功能涡轮粉碎机, 郑州旭朗机电设备有限公司; 高速冷冻离心机, 上海卢湘仪离心机仪器有限公司。

1.3 标准储备液的配制

分别吸取农药标准溶液各 1 mL 混匀, 合并后体积为 20 mL, 配制成混合标准溶液, $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存, 待用。

1.4 样品处理过程及实验优化过程

1.4.1 样品处理过程

选取 500 g 以上代表性样品, 利用大功率涡轮粉

粹机粉碎后置于自封袋中。准确称取 4.00 g 试样于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 1%乙酸乙腈涡旋振荡 2 min, 超声提取 15 min, 然后加入萃取包(填料为 6 g 硫酸镁及 1.5 g 醋酸钠), 涡旋振荡 1 min, 10000 r/min 离心 5 min, 准确吸取上清液 1 mL 加入到纯化管中, 加入内标 40 μ L, 涡旋振荡 1 min, 10000 r/min 离心 5 min, 上清液过 0.22 μ m 滤膜后用于上机测定。

1.4.2 实验优化过程

提取液考察实验: 本研究选取数份经 GC-MS/MS 验证无目标物的皂角米空白样品, 分别添加 50 μ L 不

同质量浓度的混合标准使用液, 通过考察 1%乙酸乙腈、乙腈、甲醇三种提取溶剂对 73 种目标化合物的提取效率的影响。

dSPE 纯化管内用量优化实验: 本研究选取数份经 GC-MS/MS 验证无目标物的皂角米空白样品, 分别添加 50 μ L 不同质量浓度的混合标准使用液, 然后按照 1.4.1 样品前处理过程操作, 在净化过程中分别考察 GCB, PSA 净化剂的不同用量(25 mg、50 mg、100 mg、150 mg、200 mg) 对目标物提取回收率情况。

表 1 73 种农药保留时间及质谱条件参数

Table 1 Retention times and GC-MS/MS conditions of the 73 pesticide

序号	化合物名称	分子式	分子量	保留时间/min	CAS	离子对(m/z)	碰撞能量/eV
内标	环氧七氯	C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O	389.32	23.10	1024-57-3	353>263*, 353>282	15, 15
1	灭多威	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	162.21	5.42	16752-77-5	105>58*, 105>88	15, 15
2	速灭威	C ₉ H ₁₁ NO ₂	165.19	6.02	1129-41-5	108>80*, 108>90	10, 15
3	异丙威	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	193.24	7.42+14.52	2631-40-5	121>77*, 136>103	20, 25
4	仲丁威	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	207.27	15.84	3766-81-2	121>77*, 150>103	20, 25
5	残杀威	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	209.24	16.45	114-26-1	110>64*, 152>109	15, 10
6	恶虫威	C ₁₁ H ₁₃ NO ₄	223.23	17.34	22781-23-3	166>151*, 126>52	10, 15
7	克百威	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	221.25	8.42+19.00	1563-66-2	164>149*, 149>121	10, 5
8	抗蚜威	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	238.29	20.13	23103-98-2	238>166*, 166>123	10, 10
9	甲萘威	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	201.22	15.52+23.34	63-25-2	144>115*, 144>116	20, 10
10	敌敌畏	C ₄ H ₇ Cl ₂ O ₄ P	220.98	7.93	62-73-7	109>79*, 185>93	5, 10
11	甲胺磷	C ₂ H ₈ NO ₂ PS	141.13	10.75	10265-92-6	141>95*, 141>64	10, 20
12	甲拌磷	C ₇ H ₁₇ O ₂ PS ₃	260.38	16.41	298-02-2	121>93*, 260>175	5, 20
13	氧化乐果	C ₅ H ₁₂ NO ₄ PS	213.19	18.91	1113-02-6	156>110*, 156>79	10, 25
14	二嗪农	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	304.35	18.15	333-41-5	304>179*, 304>137	10, 35
15	乐果	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	229.26	20.61	60-51-5	125>125*, 125>79	5, 10
16	甲基对硫磷	C ₈ H ₁₀ NO ₅ PS	263.21	22.33	298-00-0	263>109*, 263>246	15, 5
17	马拉硫磷	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	330.36	22.97	121-75-5	126.9>99*, 173>99	10, 18
18	对硫磷	C ₁₀ H ₁₄ NO ₅ PS	291.26	23.83	56-38-2	138.9>109*, 291>109	5, 15
19	水胺硫磷	C ₁₁ H ₁₆ NO ₄ PS	289.29	24.53	24353-61-5	135.9>108*, 230>230	15, 5
20	嗉硫磷	C ₁₇ H ₁₆ NO ₂ PS	329.35	24.38	1776-83-6	157>129*, 157>102	15, 15
21	灭线磷	C ₈ H ₁₉ O ₂ PS ₂	242.34	15.31	13194-48-4	158>97*, 158>81	18, 15
22	杀虫脒	C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂	196.68	15.86	6164-98-3	152>117*, 196>181	15, 5
23	α -六六六	C ₆ H ₆ Cl ₆	290.83	17.09	319-84-6	217>181*, 219>147	10, 20
24	β -六六六	C ₆ H ₆ Cl ₆	290.83	22.04	319-85-7	181>145*, 219>183	15, 10
25	γ -六六六	C ₆ H ₆ Cl ₆	290.83	18.71	58-89-9	217>181*, 219>147	10, 20
26	δ -六六六	C ₆ H ₆ Cl ₆	290.83	22.71	319-86-8	181>145*, 219>183	15, 10
27	氟虫腈	C ₁₂ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ OS	437.15	29.59	120068-37-3	367>213*, 367>255	30, 15
28	氟甲腈	C ₁₂ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄	389.08	26.89	205650-65-3	388>333*, 333>281	15, 15
29	氟虫腈亚砷	C ₁₂ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ S	421.15	29.21	120067-83-6	351>255*, 351>228	20, 35
30	氟虫腈砷	C ₁₂ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ O ₂ S	453.15	33.98	120068-36-2	383>255*, 383>213	20, 32
31	艾氏剂	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	364.91	20.32	309-00-2	255>220*, 263>193	20, 30

续表 1

序号	化合物名称	分子式	分子量	保留时间/min	CAS	离子对(<i>m/z</i>)	碰撞能量/eV
32	狄氏剂	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380.91	25.39	60-57-1	277>241*, 277>170	10, 40
33	a-硫丹	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406.93	24.02	959-98-8	241>206*, 241>170	15, 25
34	β-硫丹	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406.93	28.01	33213-65-9	195>159*, 241>206	10, 15
35	硫代硫酸酯	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₄ S	422.92	30.75	1031-07-8	272>237*, 272>141	15, 35
36	p,p'-滴滴伊	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	318.03	24.98	72-55-9	316>246*, 246>211	20, 20
37	o,p'-滴滴涕	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	354.49	26.57	789-02-6	235>165*, 235>199	15, 15
38	p,p'-滴滴滴	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	320.04	27.91	72-52-4	235>165*, 235>199	15, 15
39	p,p'-滴滴涕	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	354.49	28.41	50-29-3	235>165*, 235>200	15, 10
40	内吸磷	C ₈ H ₁₉ O ₃ PS ₂	258.34	14.75	126-75-0	88>60*, 170>114	10, 10
41	久效磷	C ₇ H ₁₄ NO ₅ P	223.16	20.61	6923-22-4	127>79*, 127>95	18, 18
42	特丁硫磷	C ₉ H ₂₁ O ₂ PS ₃	288.43	17.87	13071-79-9	231>129*, 231>97	50, 50
43	三氯杀螨醇	C ₁₄ H ₉ Cl ₃ O	370.49	22.63	115-32-2	139>111*, 251>139	15, 10
44	甲基异柳磷	C ₁₄ H ₂₂ NO ₄ PS	331.37	24.04	99675-03-3	241>199*, 241>93	10, 50
45	甲基硫环磷	C ₅ H ₁₀ NO ₃ PS ₂	227.24	26.40	5120-23-0	227>92*, 227>60	10, 30
46	除草醚	C ₁₂ H ₇ Cl ₂ NO ₃	284.10	27.64	1836-75-5	285>255*, 285>204	10, 15
47	蝇毒磷	C ₁₄ H ₁₆ ClO ₅ PS	362.77	37.19	56-72-4	362>109*, 362>226	15, 15
48	苯线磷	C ₁₃ H ₂₂ NO ₃ PS	303.36	26.92	22224-92-6	303>154*, 303>139	18, 30
49	治螟磷	C ₈ H ₂₀ O ₃ P ₂ S ₂	322.32	16.71	3689-24-5	322>266*, 322>146	10, 10
50	五氯硝基苯	C ₆ Cl ₅ NO ₂	295.34	17.59	82-68-8	249>214*, 237>143	15, 20
51	百菌清	C ₈ Cl ₄ N ₂	265.91	21.57	1897-45-6	266>231*, 266>133	18, 30
52	丙溴磷	C ₁₁ H ₁₅ BrClO ₃ PS	373.63	25.93	41198-08-7	139>97*, 339>251	10, 25
53	氯唑磷	C ₉ H ₁₇ ClN ₃ O ₃ PS	313.74	20.16	42509-80-8	161>146*, 257>162	10, 20
54	腐霉利	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	284.14	25.93	32809-16-8	96>67*, 283>96	10, 10
55	氯菊酯	C ₂₁ H ₂₀ Cl ₂ O ₃	391.29	33.64	52645-53-1	183>168*, 183>152	10, 20
56	倍硫磷	C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂	278.33	22.36	55-38-9	278>109*, 278>125	20, 18
57	毒死蜱	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	350.59	22.08	2921-88-2	197>169*, 314>166	15, 35
58	甲基毒死蜱	C ₇ H ₇ Cl ₃ NO ₃ PS	322.53	20.55	5598-13-0	286>93*, 286>208	20, 10
59	杀螟硫磷	C ₉ H ₁₂ NO ₃ PS	277.23	23.18	122-14-5	260>125*, 277>109	15, 20
60	杀扑磷	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ PS ₃	302.33	25.94	950-37-8	145>85*, 145>58	10, 15
61	伏杀硫磷	C ₁₂ H ₁₅ ClNO ₄ PS ₂	367.81	33.65	2310-17-0	367>182*, 367>138	10, 30
62	亚胺硫磷	C ₁₁ H ₁₂ NO ₄ PS ₂	317.32	32.39	732-11-6	160>133*, 160>105	10, 18
63	三唑磷	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS	313.31	29.93	24017-47-8	161>134*, 257>134	10, 20
64	联苯	C ₁₂ H ₁₀	154.21	9.51	92-52-4	154>153*, 154>128	10, 25
65	苯硫磷	C ₁₄ H ₁₄ NO ₄ PS	323.30	31.91	2104-64-5	169>141*, 157>77	5, 20
66	氟胺氰菊酯	C ₂₆ H ₂₂ ClF ₃ N ₂ O ₃	502.91	28.63	102851-06-9	250>250*, 250>200	5, 18
67	甲氰菊酯	C ₂₂ H ₂₃ NO ₃	349.42	31.26	39515-41-8	265>210*, 265>181	10, 20
68	联苯菊酯	C ₂₃ H ₂₂ ClF ₃ O ₂	422.87	29.85	82657-04-3	181>166*, 181>115	10, 40
69	氯氰菊酯	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃	416.30	36.91	52315-07-8	181>152*, 163>127	20, 5
70	氟氰菊酯	C ₂₂ H ₁₈ Cl ₂ FNO ₃	434.29	36.84	66359-37-5	226>206*, 206>151	20, 15
71	氯氟氰菊酯	C ₂₃ H ₁₉ ClF ₃ NO ₃	449.85	33.39	91465-08-6	181>152*, 181>127	20, 30
72	氰戊菊酯	C ₂₅ H ₂₂ ClNO ₃	419.90	39.55	51630-58-1	225>147*, 225>119	10, 18
73	溴氰菊酯	C ₂₂ H ₁₉ Br ₂ NO ₃	505.20	41.23	52918-63-5	172>93*, 253>172	10, 10

注: *定量离子对。

1.5 仪器条件

1.5.1 色谱条件

色谱柱: Agilent J&W DB-1701MS 石英毛细管色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm), 载气: 氦气, 纯度 ≥99.999%; 分流模式: 不分流进样, 进样口温度: 250 °C, 流速: 1.0 mL/min, 进样量: 1.0 μL。程序升温条件: 起始温度 60 °C, 保持 1.0 min, 以 40 °C/min 升至 120 °C, 再以 5 °C/min 升至 280 °C 保持 8.5 min, 共 43.0 min, 溶剂延迟 5.0 min。

1.5.2 质谱条件

电离模式: 电子轰击离子化 (EI) 离子源, 电离能量: 70 eV, 分析模式: 质谱多反应监测 (multiple reaction monitoring, MRM) 模式, 离子源温度: 230 °C, 传输线温度: 280 °C, 碰撞气: 氩气。

1.5.3 数据处理

采用仪器自带 MS Workstation 8.0 软件进行数据采集, 通过全扫描模式获得目标物的保留时间, 同时利用软件自带 Factory Library 数据库选择采集的目标物的离子对信息, 对目标物进行准确的定性定量分析。

2 结果与分析

2.1 萃取包及提取溶剂的选择

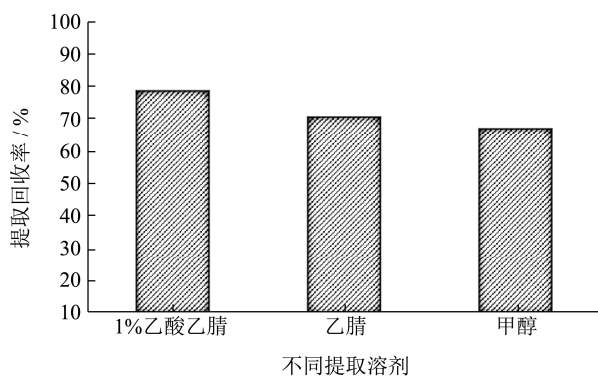


图1 三种提取溶剂的平均提取效率对比

Fig.1 Comparison of average recovery rates of the three extraction solvents

QuEChERS 方法是近年发展迅速的一种农药多组分残留检测前处理方法, 但在最初的过程中是没有添加缓冲盐类物质的, 这就可能导致某些对 pH 敏感的农药化合物产生一定的降解, 而 dSPE 法首先加入萃取包, 其填料为 6 g 硫酸镁及 1.5 g 醋酸钠, 由于缓冲盐的加入, 就会对某些农药的降解速度起到一定的减缓作用。其次, 本研究选取数份经 GC-MS/MS 验证无目标物的皂角米空白样品, 分别添加 50 μL 不同质量浓度的混合标准使用液, 通过考察 1%乙酸乙腈、乙

腈、甲醇三种提取溶剂对 73 种目标化合物的提取效率的影响, 结果如图 1 所示。从图中可以看出, 与甲醇相比, 乙腈的溶剂性能较好, 对大部分化合物的提取效率较高, 对色素、脂肪等非极性成分的提取能力较弱, 尤其是经酸化处理的乙腈进行提取后, 更适宜萃取极性范围较宽的多种农药, 结果表明; 73 种化合物提取的平均回收率为 78.7%, 其中回收率最低的为 63.2%, 可满足实验要求, 所以本方法采用 10 mL 1% 乙酸乙腈为提取溶剂。

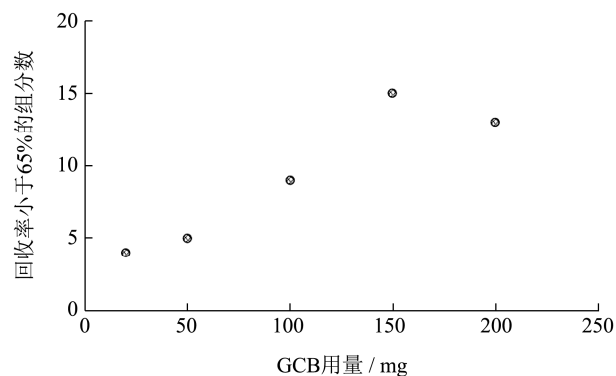


图2 GCB 用量对目标物回收率的影响

Fig.2 The effect of GCB dosage on target substance recovery

2.2 纯化管内净化剂用量的选择

dSPE 法在灵敏度可以达到要求的情况下减少浓缩步骤, 通过优化后的净化条件可以去除样品中的较多杂质及色素, 净化效果较好, 操作步骤较少。dSPE 纯化管内填料的选择上要考虑基质的复杂程度, 目前主要的净化剂主要有 N-丙基乙二胺固相吸附剂 (PSA)^[17], 石墨化碳黑吸附剂 (GCB)^[18], C₁₈ 吸附剂^[19]等, 通常 PSA 去除脂肪酸等强极性杂质的效果较好, C₁₈ 去除维生素、甾醇、油脂等非极性杂质的能力较好, 无水硫酸镁去除水分和水溶性杂质的效果较好, GCB 的脱色效果较好。

其次在 dSPE 纯化管内填料量也要充分考虑, 虽然净化填料越多, 净化效果越好, 但过量的净化剂也会影响某些农药的回收率, 所以本研究在净化过程中同时考察了 GCB, PSA 净化剂的不同用量 (25 mg、50 mg、100 mg、150 mg、200 mg) 对目标物回收率情况, 结果如图 2 所示。从图中可以看出, 当 GCB 含量为 50 mg 时, 只有 5 个目标物的回收率在 60%~65%, 可以满足实验要求。而当 GCB 含量超过 100 mg 时, 三唑磷、啶硫磷等 9 种农药的回收率会下降至 60% 以下, 这就表明过量的 GCB 会对某些平面结构的农药吸附效果明显; 其次 PSA 可利用-NH-H 产生的氢键作用去除皂角米提取液中的糖、酸和某些极性基质, 减少基质对进样系统的污染。实验中当 GCB

为 50 mg 时, 将 PSA 用量从 50 mg 增加至 250 mg, 73 种农药的加标回收率基本无影响。所以通过实验优化, 在不同极性目标物的回收率满足方法要求的情况下最终确定纯化管内填料的规格为 (150 mg MgSO₄、50 mg PSA、50 mg GCB、50 mg C₁₈)。在优化好的实验条件下, 皂角米样品加标后的 MRM 总离子流图如图 3 所示。

同时, 本研究中为进一步探究 dSPE 法的净化效果, 分别称取两份同一皂角米样品, 其中一份样品加入 10 mL 乙腈后超声提取 10 min, 上清液过 0.22 μm 滤膜后直接进样分析, 另一份样品按照 1.4.1 样品前处理过程进行操作, 分别在 Full Scan 模式条件下分析, 样品未净化及经 dSPE 净化后的全扫谱图如图 4 所示, 根据全扫谱图可以看出, 针对皂角米基质经 dSPE 净化后的效果较好, 能够去除大部分杂质, 可满足准确定量的要求。

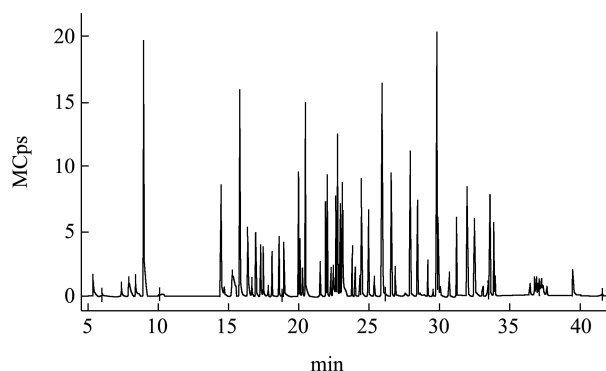


图 3 皂角米基质加标样品在 MRM 模式下的总离子流图

Fig.3 Total ion chromatogram in MRM mode of a seeds of *Gleditsia sinensis* matrix spiked sample

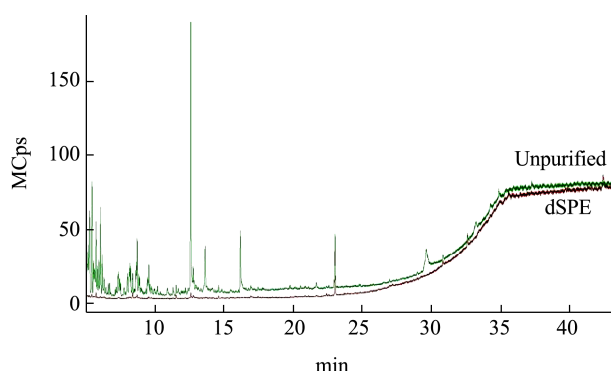


图 4 未净化与 dSPE 净化后在全扫描模式下的总离子流图

Fig.4 Total ion chromatogram in full scan mode of unpurified and dSPE cleaned

2.3 基质效应

质谱检测中首要考虑的就是基质效应问题, 它会造成增强或抑制组分的信号响应, 进而影响定量的准确性^[20,21], 而且不同的浓度水平产生的基质效应程度

也不同, 通常基质效应的相对强度 (ME) = (基质标准溶液的峰面积/溶剂标准溶液的峰面积) × 100%, 当 ME 的值为 100%~120%, 基质效应可忽略不计, 当 ME > 120%, 表现为基质增强效应, 最有效的办法就是使用基质标准曲线进行定量。本研究考察了 73 种农药的基质效应, 分别按照 1.4.1 进行前处理操作, 皂角米中目标农药的基质效果如图 5 所示。结果显示: dSPE 法的 ME 范围为 112%~173%, 其中 41 种农药的 ME > 120%, 由此可见与液相色谱质谱联用不同的是, 气相色谱串联质谱法的基质效应大多数以增强为主^[22,23]。所以本研究为了减少基质效应对定量的影响而采用基质匹配标准曲线内标法定量。

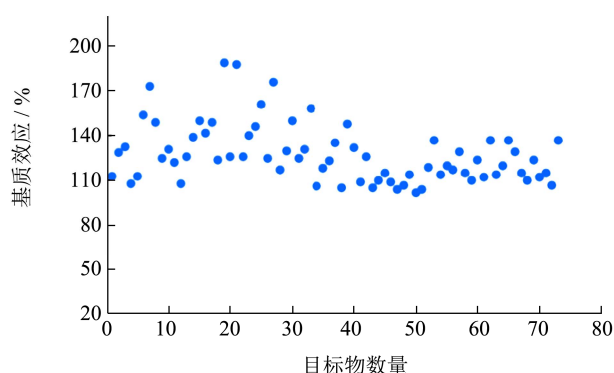


图 5 皂角米中目标农药的基质效果 (MEs)

Fig.5 Matrix effect (MEs) of target pesticides in seeds of *Gleditsia sinensis*

2.4 线性范围、检出限、定量限及加标回收率

在 GC-MS/MS 确证的实验条件下, 取皂角米空白样品按样品制备处理后, 得到空白提取液, 分别加入 6 个不同浓度的混合标准溶液, 在优化好的色谱条件和质谱条件下进行测定, 以内标法定量。以待测物的定量离子对峰面积与内标物定量离子对峰面积之比为纵坐标, 样品中待测物的质量浓度为横坐标绘制标准曲线。同时, 采用皂角米空白样品中添加目标物的方法, 以 10 倍信噪比 (S/N) 对应的质量浓度确定定量限 (LOQ)。其次, 取数份经 GC-MS/MS 验证无目标物的皂角米空白样品, 分别添加 100 μL 不同质量浓度的混合标准溶液, 按照上述优化后的方法进行样品前处理, 并上机分析, 平行测定 6 次, 其回收率和相对标准偏差 (relative standard deviations, RSD) 如表 2 所示。

通过表 2 可以看出, 73 种目标物线性关系良好 ($R^2 > 0.99$)。采用加标回收的方法确定方法定量限 (LOQ, S/N=10) 分在 2.5~20.0 μg/kg, 73 种化合物加标回收率范围在 68.6%~110.7%之间, RSD (n=6) 在 2.1%~9.7%之间, 表明本方法重复性良好, 可满足实际检测的需要。

表 2 73 种化合物线性方程、相关系数、方法定量限和加标回收率

Table 2 Linear equations, correlation coefficients, limit of quantification (LOQ) and recovery of the 73 pesticides

序号	化合物名称	线性方程	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	R^2	定量限/($\mu\text{g/kg}$)	回收率/%	RSD/%
1	灭多威	$y=0.7224x-0.3185$	70.3~2250.0	0.9972	20.0	87.4	3.8
2	速灭威	$y=0.0294x-0.0150$	15.6~500.0	0.9944	5.0	92.7	3.7
3	异丙威	$y=0.1453x-0.0133$	15.6~500.0	0.9989	5.0	81.6	4.6
4	仲丁威	$y=3.0190x-0.4386$	15.6~500.0	0.9978	5.0	77.7	2.8
5	残杀威	$y=1.4904x-0.4511$	15.6~500.0	0.9980	5.0	91.4	3.7
6	恶虫威	$y=1.3240x-0.2490$	23.4~750.0	0.9972	5.0	89.3	6.4
7	克百威	$y=0.3729x-0.1317$	31.3~1000.0	0.9902	10.5	104.4	8.4
8	抗蚜威	$y=1.1020x-0.1820$	19.5~625.0	0.9979	6.5	81.4	5.4
9	甲萘威	$y=0.2254x-0.1022$	58.6~1875.0	0.9901	10.0	110.7	2.7
10	敌敌畏	$y=0.6062x-0.1535$	19.5~625.0	0.9946	6.5	79.5	3.9
11	甲胺磷	$y=0.0232x-0.0550$	54.7~1750.0	0.9944	18.0	78.5	3.1
12	甲拌磷	$y=1.1498x-0.2392$	27.3~875.0	0.9940	9.0	79.4	2.4
13	氧化乐果	$y=1.9433e-0.1323$	19.5~625.0	0.9935	6.5	77.7	6.4
14	二嗪农	$y=0.7028x-0.0709$	19.5~625.0	0.9990	6.5	68.9	7.7
15	乐果	$y=2.8323x-0.6068$	15.6~500.0	0.9920	5.0	109.2	5.8
16	甲基对硫磷	$y=1.2773x-0.2395$	27.3~875.0	0.9915	10.0	80.7	4.8
17	马拉硫磷	$y=1.3880x-0.1987$	19.5~625.0	0.9970	6.5	81.6	3.0
18	对硫磷	$y=1.0329x-0.1104$	27.3~875.0	0.9964	9.0	92.5	3.2
19	水胺硫磷	$y=2.5887x-0.5583$	39.1~1250.0	0.9927	13.0	100.8	4.4
20	喹硫磷	$y=0.5646x-0.1076$	19.5~625.0	0.9941	6.5	89.5	8.6
21	灭线磷	$y=0.3180x-0.0803$	7.8~250.0	0.9934	2.5	115.1	4.2
22	杀虫脒	$y=0.1596x-0.1024$	7.8~250.0	0.9924	2.5	81.7	4.1
23	α -六六六	$y=0.8792x-0.0785$	19.5~625.0	0.9991	6.5	72.9	2.1
24	β -六六六	$y=1.3978x+0.0291$	19.5~625.0	0.9966	6.5	104.4	2.3
25	γ -六六六	$y=0.7690x-0.0291$	19.5~625.0	0.9994	6.5	105.0	6.9
26	δ -六六六	$y=1.4351x-0.0320$	19.5~625.0	0.9976	6.5	92.8	4.6
27	氟虫腈	$y=0.1263x+0.0031$	7.8~250.0	0.9989	3.0	93.0	7.3
28	氟甲腈	$y=0.3427x-0.0165$	7.8~250.0	0.9991	3.0	71.2	6.5
29	氟虫腈亚砷	$y=0.5003x+0.0080$	7.8~250.0	0.9992	3.0	100.1	6.4
30	氟虫腈砷	$y=0.2526x+0.0079$	7.8~250.0	0.9993	3.0	80.3	4.1
31	艾氏剂	$y=0.3754x+0.0170$	19.5~625.0	0.9990	6.5	105.9	3.1
32	狄氏剂	$y=0.1691x-0.3748$	19.5~625.0	0.9992	6.5	72.3	6.5
33	α -硫丹	$y=0.2760x-0.0117$	19.5~625.0	0.9982	6.5	78.4	5.5
34	β -硫丹	$y=0.1281x+0.0476$	19.5~625.0	0.9984	6.5	90.0	3.3
35	硫代硫酸酯	$y=0.5485x-0.0721$	19.5~625.0	0.9990	6.5	95.2	4.9
36	p,p'-滴滴伊	$y=1.3113x-0.0269$	19.5~625.0	0.9993	6.5	78.4	3.8
37	o,p'-滴滴涕	$y=1.9945x-0.1071$	19.5~625.0	0.9984	6.5	101.6	6.1
38	p,p'-滴滴滴	$y=2.7371x-0.1695$	19.5~625.0	0.9986	6.5	105.0	7.2
39	p,p'-滴滴涕	$y=1.5692x-0.1550$	19.5~625.0	0.9990	6.5	93.9	4.7
40	内吸磷	$y=0.2774x-0.0441$	7.8~250.0	0.9975	2.5	92.9	3.3
41	久效磷	$y=0.0518x-0.0145$	11.7~375.0	0.9955	4.0	80.3	4.6
42	特丁硫磷	$y=0.1147x-0.0214$	7.8~250.0	0.9972	2.5	104.3	6.0

续表 2

序号	化合物名称	线性方程	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	R^2	定量限/($\mu\text{g/kg}$)	回收率/%	RSD/%
43	三氯杀螨醇	$y=1.3655x-0.6717$	19.5~625.0	0.9950	6.5	89.5	5.1
44	甲基异柳磷	$y=0.3033x-0.0345$	7.8~250.0	0.9990	2.5	79.5	7.3
45	甲基硫环磷	$y=0.0011x+0.0019$	11.7~375.0	0.9913	4.0	83.8	5.9
46	除虫醚	$y=0.0472x+0.0017$	19.5~625.0	0.9993	6.5	80.8	3.6
47	蝇毒磷	$y=0.1752x-0.0588$	19.5~625.0	0.9903	6.5	98.4	4.3
48	苯线磷	$y=0.0290x-0.0081$	7.8~250.0	0.9926	2.5	93.1	7.0
49	治螟磷	$y=0.1930x-0.0187$	7.8~250.0	0.9995	2.5	76.2	9.5
50	五氯硝基苯	$y=0.8936x-0.1322$	39.1~1250.0	0.9981	13.0	85.2	7.4
51	百菌清	$y=0.4681x-0.0988$	39.1~1250.0	0.9960	13.0	69.4	3.4
52	丙溴磷	$y=0.6401x-0.1662$	39.1~1250.0	0.9987	13.0	76.0	5.0
53	氯唑磷	$y=0.4392x-0.0598$	39.1~1250.0	0.9981	13.0	96.4	8.5
54	腐霉利	$y=3.4491x-0.1583$	39.1~1250.0	0.9990	13.0	74.0	5.8
55	氯菊酯	$y=1.0170x-0.0541$	39.1~1250.0	0.9991	13.0	86.0	5.2
56	倍硫磷	$y=3.0999x-0.5520$	39.1~1250.0	0.9968	13.0	73.6	2.1
57	毒死蜱	$y=1.8458x-0.1489$	39.1~1250.0	0.9986	13.0	82.2	2.5
58	甲基毒死蜱	$y=1.1494x-0.1595$	39.1~1250.0	0.9986	13.0	81.7	7.7
59	杀螟硫磷	$y=0.7747x-0.1942$	39.1~1250.0	0.9927	13.0	79.8	6.5
60	杀扑磷	$y=4.7025x-1.2796$	39.1~1250.0	0.9971	13.0	72.6	5.5
61	伏杀硫磷	$y=0.5324x-0.0837$	39.1~1250.0	0.9967	13.0	88.7	9.7
62	亚胺硫磷	$y=1.2230x-0.3264$	39.1~1250.0	0.9922	13.0	100.6	6.3
63	三唑磷	$y=1.1484x-0.2534$	39.1~1250.0	0.9926	13.0	91.7	7.8
64	联苯	$y=51.2100x-1.9553$	39.1~1250.0	0.9919	2.5	106.0	7.6
65	苯硫磷	$y=2.0124x-0.1088$	39.1~1250.0	0.9995	13.0	100.4	5.6
66	氟胺氰菊酯	$y=0.0577x-0.0173$	39.1~1250.0	0.9943	13.0	93.3	6.4
67	甲氰菊酯	$y=0.6989x-0.0636$	39.1~1250.0	0.9993	13.0	68.6	7.3
68	联苯菊酯	$y=12.7714x-0.9947$	39.1~1250.0	0.9987	13.0	83.0	4.5
69	氯氰菊酯	$y=0.5024x-0.0228$	39.1~1250.0	0.9966	13.0	74.6	8.5
70	氟氯氰菊酯	$y=0.3477x-0.0043$	39.1~1250.0	0.9972	13.0	85.6	8.3
71	氯氟氰菊酯	$y=1.4876x+0.0079$	39.1~1250.0	0.9941	13.0	76.0	3.9
72	氰戊菊酯	$y=0.8917x-0.2382$	39.1~1250.0	0.9933	13.0	78.2	5.6
73	溴氰菊酯	$y=0.0109x-0.0091$	39.1~1250.0	0.9916	13.0	89.4	4.5

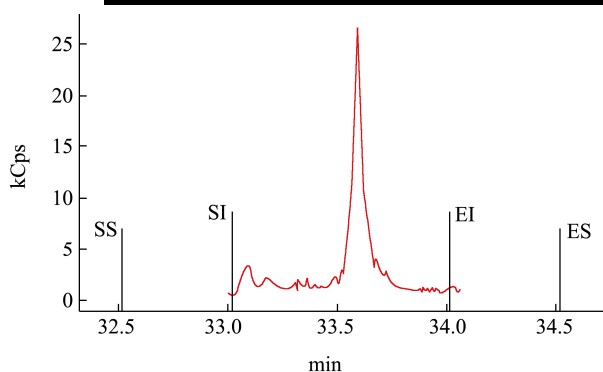


图 6 阳性样品中氯氟氰菊酯的 MRM 总离子流图

Fig.6 MRM total ion chromatogram of cyhalothrin in positive sample

2.5 实际样品分析

采用本研究建立的方法对贵州织金县、纳雍县、余庆县、修文县采集的共 80 份样品中的 73 种目标农药进行监测，其中 1 份样品中检出氯氟氰菊酯残留，检出率为 1.25%，检出的农药含量为 0.021 mg/kg，其残留量均未超过国家标准及地方标准规定的最大残留限量值。这可能由于皂角本身有一定的生物活性^[24,25]，如皂荚、荚果及枝刺具有除湿毒、杀虫功效，所以皂角也常用作绿色杀虫剂。图 6 为阳性样品中氯氟氰菊酯的 MRM 总离子流图。

3 结论

本研究针对现行国家标准中对皂角米特殊基质中净化条件的不足,以 QuEChERS 法为基础,建立并优化 dSPE 法结合 GC-MS/MS 快速测定皂角米中多种农药残留的快速筛查方法,该方法的前处理步骤简便,无需特殊设备,方法适用性强,净化效果较好,适合粮食基质中多组分农药残留的筛查和确证,方法的定量限也能够满足国内对农药残留的检测要求。

参考文献

- [1] 高洁,董文宾,王勇,等.皂荚多糖超声波提取工艺优化及体外抗氧化活性研究[J].食品工业科技,2019,40(21):124-129, 135
GAO Jie, DONG Wenbin, WANG Yong, et al. Optimization of ultrasonic assisted extraction and antioxidant activity of polysaccharide from *Gleditsia japonica* Miq [J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(21): 124-129, 135
- [2] 曾为林,尹加笔,高苹,等.梁河县滇皂荚的皂角米营养成分分析[J].西南林业大学学报(自然科学),2017,37(5):203-207
ZENG Weilin, YIN Jiabi, GAO Ping, et al. Analysis of nutritional compositions of the perisperms from *Gleditsia japonica* var. *Delavayi* in Lianghe County [J]. Journal of Southwest Forestry University, 2017, 37(5): 203-207
- [3] 何捷.德宏市场流通皂角米中糖类物质的含量现状[J].检验检疫学刊,2020,30(1):37-39
HE Jie. Current status of sugar content of saponifia rice in Dehong market [J]. Journal of Inspection and Quarantine, 2020, 30(1): 37-39
- [4] 张阳.山皂荚皂苷提取纯化工艺及种子营养成分分析[D].长春:吉林农业大学,2008
ZHANG Yang. Analysis on nutrition component of seed and extraction, purification craft of saponin from *Gleditsia japonica* [D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2008
- [5] Zhan X P, Ma L, Huang L Q, et al. The optimization and establishment of QuEChERS-UPLC-MS/MS method for simultaneously detecting various kinds of pesticides residues in fruits and vegetables [J]. J Chromatogr B, 2017, 1060: 281-290
- [6] Sonia Herrera López, Jonatan Dias, André de Kok. Analysis of highly polar pesticides and their main metabolites in animal origin matrices by hydrophilic interaction liquid chromatography and mass spectrometry [J]. Food Control, 2020, 115: 107289
- [7] Wang S C, Qi P P, Di S S, et al. Significant role of supercritical fluid chromatography-mass spectrometry in improving the matrix effect and analytical efficiency during multi-pesticides residue analysis of complex chrysanthemum samples [J]. Anal Chim Acta, 2019, 1074: 108-116
- [8] 张权,周贻兵,林野,等.固相萃取-气相色谱/质谱法测定蔬菜中 77 种农药残留[J].分析科学学报,2018,34(5):699-704
ZHANG Quan, ZHOU Yibing, LIN Ye, et al. Rapid determination of 77 pesticide residues in vegetables by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Science, 2018, 34(5): 699-704
- [9] Samereh Ranjbar Bandforuzi, Mohammad Reza Hadjmohammadi. Modified magnetic chitosan nanoparticles based on mixed hemimicelle of sodium dodecyl sulfate for enhanced removal and trace determination of three organophosphorus pesticides from natural waters [J]. Anal Chim Acta, 2019, 1078: 90-100
- [10] Li L, Wang X H, Sun Y, et al. Magnetic solid-phase extraction of triazine herbicides from rice using metal-organic framework MIL-101(Cr) functionalized magnetic particles [J]. Talanta, 2018, 179: 512-519
- [11] Zhu B Q, Xu X Y, Luo J W, et al. Simultaneous determination of 131 pesticides in tea by on-line GPC-GC-MS/MS using graphitized multi-walled carbon nanotubes as dispersive solid phase extraction sorbent [J]. Food Chemistry, 2019, 276: 202-208
- [12] Zafar Iqbal Tanveer, Huang Q W, Liu L, et al. Reduced graphene oxide-zinc oxide nanocomposite as dispersive solid-phase extraction sorbent for simultaneous enrichment and purification of multiple mycotoxins in *Coptidis rhizoma* (Huanglian) and analysis by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2020,1630(25): 461515
- [13] 沈霞.分散固相萃取/超高效液相色谱-串联质谱法测定食用菌中 19 种杀虫剂、杀菌剂及其代谢物[J].分析测试学报, 2020,39(9):1105-1111
SHEN Xia. Determination of 19 insecticides, fungicides and their metabolites in edible fungi by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with dispersed solid phase extraction [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2020, 39(9): 1105-1111
- [14] 孙洁,杨晓倩,刘素华,等.QuEChERS 结合超高效液相色谱-三重四极杆/线性离子阱串联质谱法同时测定食物中毒样品中的 100 种农药残留[J].中国卫生检验杂志,2020,30(16): 1921-1931

- SUN Jie, YANG Xiaoqian, LIU Suhua, et al. Determination of 100 pesticide residues in food poisoning samples by QuEChERS coupled with ultra-performance liquid chromatography-triple quadrupole /linear ion trap tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Tec*, 2020, 30(16): 1921-1931
- [15] 黄绍军,杜萍,杨俊,等.固相萃取-气相色谱-串联质谱法检测丽江玛咖中41种有机氯和菊酯类农药残留[J].*食品科学*, 2020,41(16):307-313
- HUANG Shaojun, DU Ping, YANG Jun, et al. Simultaneous determination of 41 organochlorine and pyrethroid pesticide residues in Lijiang-grown maca by solid phase extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2020, 41(16): 307-313
- [16] 孟晓萌,潘少香,谭梦男,等.气相色谱-三重四级杆质谱法同时测定草莓中多种农残及其衍生物残留[J].*食品科技*,2020, 45(8):276-281
- MENG Xiaomeng, PAN Shaoxiang, TAN Mengnan, et al. Determination of pesticide residues in strawberry by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Food Science and Technology*, 2020, 45(8): 276-281
- [17] Tomasz Tuzimski, Szymon Szubartowski. Method development for selected bisphenols analysis in sweetened condensed milk from a can and breast milk samples by HPLC-DAD and HPLC-QqQ-MS: comparison of sorbents (Z-SEP, Z-SEP plus, PSA, C18, chitin and EMR-lipid) for clean-up of QuEChERS extract [J]. *Molecules*, 2019, 24(11): 2093-2096
- [18] Yool-Ah Kim, A M Abd El-Aty, Md Musfiqur Rahman, et al. Method development, matrix effect, and risk assessment of 49 multiclass pesticides in kiwifruit using liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography B*, 2018, 1076: 130-138
- [19] K Sharmili, S Jinap, R Sukor. Development optimization and validation of QuEChERS based liquid chromatography tandem mass spectrometry method for determination of multimycotoxin in vegetable oil [J]. *Food Control*, 2016, 70: 152-160
- [20] 蓝梦哲,林绪,刘雅琼,等.液相色谱-串联质谱法同时测定 8 种花草茶中 77 种农药残留[J].*色谱*,2018,36(9):938-945
- LAN Mengzhe, LIN Xu, LIU Yaqiong, et al. Simultaneous determination of 77 pesticide residues in eight kinds of herbal tea by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2018, 36(9): 938-945
- [21] 王晨晨,李慧冬,方丽萍,等.液相色谱-串联质谱在农药残留测定中的应用[J].*分析试验室*,2018,37(5):614-620
- WANG Chenchen, LI Huidong, FANG Liping, et al. Application of liquid chromatography-tandem mass spectrometry in the determination of pesticide residues [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2018, 37(5): 614-620
- [22] 曹新悦,庞国芳,金铃和,等.气相色谱-四极杆-飞行时间质谱和气相色谱-串联质谱对水果、蔬菜中 208 种农药残留筛查确证能力的对比[J].*色谱*,2015,33(4):389-396
- CAO Xinrui, PANG Guofang, JIN Linghe, et al. Comparison of the performances of gas chromatography quadrupole time of flight mass spectrometry and gas chromatography-tandem mass spectrometry in rapid screening and confirmation of 208 pesticide residues in fruits and vegetables [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2015, 33(4): 389-396
- [23] Zhang H L, Wang J H, Li L. Determination of 103 Pesticides and their main metabolites in animal origin food by QuEChERS and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Anal Methods*, 2017, 10: 1826-1843
- [24] 李玉奇,刘敏艳,胡冠芳,等.皂角提取物的杀虫活性及其对粘虫的作用方式研究[J].*西南农业学报*,2012,25(1):161-165
- LI Yuqi, LIU Minyan, HU Guanfang, et al. Insecticidal activity and action ways of extract from fruits of *Gleditsia sinensis* Lam. against *Mythimna separate* [J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2012, 25(1): 161-165
- [25] 王蕾,刘震营,刘谦,等.皂荚药用价值及综合利用研究[J].*辽宁中医药大学学报*,2020,22(7):181-184
- WANG Lei, LIU Zhenying, LIU Qian, et al. Study on medicinal value and comprehensive utilization of *Gleditsia sinensis* [J]. *Journal of Liaoning University of Tcm*, 2020, 22(7): 181-184