

# QuEChERS 提取法在农产品农药残留检测中的应用进展

高 阳, 徐应明\*, 孙 扬, 秦 旭

(农业部环境保护科研监测所污染防治研究室, 农业部产地环境质量重点实验室/天津市农业环境与农产品安全重点实验室, 天津 300191)

**摘要:** 食品中的农药残留检测长期以来一直是一项艰巨的挑战, 其杂质干扰多, 残留含量低, 传统的提取方法常常因为无法将杂质分离而影响检测结果。由于食品中杂质种类众多, 农药的种类繁多且理化性质各异, 新型农药日益涌现, 所以对样品的前处理提出了更高的要求。近年来, QuEChERS(Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe)作为一种新型的提取方法, 由于具有快速、简单、廉价、有效、可靠、安全的特点, 成为国内外广泛采用的样品前处理新技术, 在多种农药、医药、兽药的气相或液相色谱分析中已经得到广泛应用。本文就国内外对 QuEChERS 法在各类食品以及其他动植物性农产品的农药残留检测中的应用和方法的改进进行了综述, 并对 QuEChERS 法在今后农药残留检测的应用前景以及发展方向进行了展望。

**关键词:** QuEChERS; 农药残留; 前处理

中图分类号: X830.2

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2014)02-0110-08

doi: 10.13254/j.jare.2013.0220

## Research Progress of QuEChERS Extraction Method in Pesticide Residues Determination in Agricultural Products

GAO Yang, XU Ying-ming\*, SUN Yang, QIN Xu

(Department of Pollution Control, Agro-environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Key Laboratory of Original Agro-environmental Quality of Ministry of Agriculture/Tianjin Key Laboratory of Agro-environment and Agro-Product Safety, Tianjin 300191, China)

**Abstract:** Detection of pesticide residues in food has been a daunting challenge for its high impurities disturbances, low residual content, and multitudinous inseparable impurities using traditional extraction methods. The requirements of sample pre-treatment has been raised due to diverse food contaminants, a wide variety of pesticides and its physicochemical properties and growing emergence of new pesticides. In recent years, QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged and safe), a novel extraction method, has become a widely used new sample pretreatment technology at domestic and abroad for its quick, easy, cheap, effective, rugged and safe features. QuEChERS method has been widely used in determining pesticides, pharmaceuticals, and veterinaries using gas or liquid chromatographic method. The article made a summary about the application of pesticide residue detection and method improvement of QuEChERS in various types of food and other animal/plant-agricultural products, and then the prospects of QuEChERS method for pesticide residues detection were proposed.

**Keywords:** QuEChERS; pesticide residues; pretreatment

在世界范围内, 每年都有上千种农作物以及食品样品需要进行农药残留分析。随着食品加工方式的多样化, 检测样品基质的复杂化现象越来越突出, 如何

对越来越复杂的样品基质进行前处理及其痕量和超痕量分析已成为业内一大挑战。农药残留样品的前处理技术经历了从传统的索氏提取、液-液分配、柱层析法等, 到现在较先进的固相萃取(solid-phase extraction, SPE)、固相微萃取(solid-phase micro-extraction, SPME)、分子印迹固相萃取(molecularly imprinted solid-phase extraction, MI-SPE)、超临界流体萃取(super critical fluid extraction, SFE)、微波辅助萃取(mi-

收稿日期: 2013-11-27

基金项目: 农业部农药登记残留试验项目(2012F419)

作者简介: 高 阳, 男, 硕士研究生, 主要从事农药在农作物和环境中的残留污染行为研究。E-mail: gaoyang891101@163.com

\* 通信作者: 徐应明 E-mail: ymxu1999@126.com

crowave-assisted extraction, MAE)、凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)、加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE)、基质固相分散法(matrix solid phase dispersion, MSPD)等<sup>[1-4]</sup>40 多年的发展时间。然而,目前的技术仍然无法完全满足常规农药残留检测的需要,有些条件受限的实验室仍然沿用已无法满足现在农药残留检测要求的传统萃取方法进行相关检测工作,使其检测结果缺乏准确性。传统的样品提取方法,因冗杂繁复,需要花费大量的时间和人力,且需要使用大量的有机试剂,会带来检测成本高、效率低和环境污染等问题;另一方面,从仪器分析层面来看,传统的提取方法因过程复杂、净化程度低等原因还会导致回收率低、最小检出量过高等问题<sup>[5]</sup>。因而,寻找一种能适应当前残留检测要求,并满足仪器分析特点的样品前处理方法十分必要。

针对以上问题,本文对近几年来引起国内外广泛关注和普遍应用的新型样品前处理技术 QuEChERS 法进行介绍,并就国内外对 QuEChERS 法在谷物、蔬菜、水果以及其他动植物性农产品的农药残留检测中的应用和方法改进进行了综述,最后对该法今后在农产品农药残留检测中的应用前景以及发展方向进行了展望。

## 1 农药残留检测样品制备方法的发展

近年来仪器分析设备和技术不断更新和发展,目前采用色谱-质谱联用技术进行农药多残留检测在国际上已经较为普遍。随着常规气相色谱(GC)、液相色谱(LC)的普及和气相色谱-质谱联用(GC-MS)、液相色谱-质谱联用(LC-MS)、气相色谱-质谱/质谱联用(GC-MS/MS)、液相色谱-质谱/质谱联用(LC-MS/MS)技术的发展和运用,国内外对食品中农药残留检测也相应地提出了新要求,这同时对样品的提取净化过程提出了更严格的要求。尤其是对于一些基质复杂的样品,可能会含有大量的色素、油脂以及固醇等会严重干扰检测结果但不易去除的成分。所以当前形势下理想的样品提取净化方法,总体上应该满足以下几个要求:(1)处理速度快,保证样品的制备效率和新鲜度;(2)方法简单、易操作,做到大部分常规检测实验室可以满足工作条件;(3)适应性强、门槛低,适用于大部分常规分析仪器的检测;(4)成本低,可以进行大量样品的制备;(5)选择性强,提取方法要对待测物质有较高的选择性且能够去除大部分杂质;(6)自动化程度高,尽量减少人为因素对试验结果造成的误差和干

扰;(7)环境友好,提取试剂用量小且对操作人员伤害小。

然而想要实现上述理想化的样品制备技术,还需要不断的改进和钻研。1963年,Mills等<sup>[6]</sup>首次报道了用单一纯乙腈提取检测低脂食品中有机氯杀虫剂以及其他非极性农药的残留;1971年,Becker等<sup>[7]</sup>改进了Mills等的方法,用丙酮替代乙腈作为初提取剂提取食品中有机氯、有机磷、有机氮类农药,后用二氯甲烷和石油醚复配溶剂进行二次萃取除水,并用一种碳化物净化提取物质;1983年,Luke等<sup>[8]</sup>用丙酮作为提取剂,弗罗里硅土净化样品,气相色谱检测了低水低脂食品中有机氯和有机磷农药含量,该方法在提取液中加入NaCl使水相饱和,提高了丙酮在有机相中的比例从而大大增加了有机相的极性,使回收率得到大幅度提高;20世纪90年代后随着机械自动化的发展,SFE和ASE等技术在农药残留前处理技术中得以应用并大大提高了提取效率,但由于其对设备条件的高要求和高成本等局限性<sup>[9]</sup>没能替代传统方法。

尽管近20年来各种新技术不断涌现,但没有一种方法可以克服对绝大多数农药同时检测且达到高质量这一难题。本文将介绍一种快速、廉价的食品农用残留提取净化技术,该方法对样品和试剂的用量极低,极大地缩短了样品处理过程并且减少了玻璃器皿的使用,提高了工作效率和质量。

## 2 QuEChERS 法简介

### 2.1 QuEChERS 法及其特点

Anastassiades等<sup>[10]</sup>在2003年发明了一种普适性很强且集各种基质中农药残留提取和净化于一体的农药残留检测样品前处理技术,该方法因具有快速、简便、廉价、高效、可靠、安全的特点而被命名为QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged and safe)。该方法以乙腈为单一提取试剂,辅以NaCl和无水硫酸镁去除乙腈中混合的水分,然后将提取液用PSA(primary secondary amine, N-丙基乙二胺)和无水硫酸镁涡旋混合进一步去除样品中的杂质和水分,是一种融合了固相微萃取技术和分散固相萃取技术的新方法。QuEChERS法一经发布,在全世界范围内迅速收到广泛应用和好评,该方法自发布至今经过了各方研究人员的改进和完善,已经发展成为一个适用性极强的多样化前处理技术。

传统的食品农药残留检测方法往往需要大量的样品,复杂的提取和净化步骤,重点在于传统方法往

往只能对单一物质进行定量或者只能从混合基质中提取单个目标物质进行检测,效率十分低下。而 QuEChERS 法的样品用量低,对玻璃器皿的使用少,实验过程简单,从而降低了工作量,提高了工作效率,降低了人为因素造成的试验误差,且不需要大量的有机试剂,可以有效避免对环境的二次污染。

## 2.2 提取剂的选择

食品中农药残留检测前处理常用的提取剂有丙酮<sup>[7,11]</sup>、乙酸乙酯<sup>[12-13]</sup>、乙腈<sup>[10,14]</sup>等,QuEChERS 法最初的研究对象是针对水果、蔬菜等含水量较高的农产品,丙酮虽然可以从样品中很好地提取出残留农药,但是其水溶性过强,很难与基质中的水分分开,从而提高了分离难度且影响试验结果;乙酸乙酯只能部分和水互溶,较易分离,但其对于强极性农药无法从含水基质中萃取完全,因而也不是合适的选择。乙腈相对于乙酸乙酯和丙酮可以对水果、蔬菜样品中的农药有更强的选择性,不易提取出多余的杂质,且可以通过盐析较易与基质中的水分分离<sup>[15]</sup>,所以该方法最终选择乙腈作为最合适的提取剂。

## 2.3 净化试剂的选择

食品基质净化常用的净化试剂有  $C_{18}$ 、 $-NH_2$ 、PSA 等,经试验发现  $NH_2$  和 PSA 2 种吸附剂的净化效果最好。在食品分析中,基质中的主要干扰物为脂肪酸、有机酸、碳水化合物、甾醇等极性干扰物,而  $NH_2$  和 PSA 作为正相和弱阴离子吸附交换吸附剂,对于上述的极性干扰物可以提供最好的净化效果。PSA 兼具极性吸附作用和弱阴离子交换作用,可以通过弱阴离子交换或极性吸附达到保留作用。当用在非极性溶液中进行预处理时,能与带有  $-OH$ 、 $-NH$  或  $-SH$  官能团的分子形成氢键,可以满足去除食品基质中的碳水化合物、色素、有机酸、酚类和强阴离子多种组分的需求,所以该方法最终选择 PSA 作为最优净化试剂。

## 2.4 QuEChERS 前处理步骤

常规的 QuEChERS 样品提取法基本前处理步骤可以归纳为:

- (1)称取 10 g 粉碎的样品于 40 mL 塑料离心管中;
- (2)加入 10 mL 乙腈,后将样品以最大转速(大于  $2\ 500\ r \cdot \min^{-1}$ )涡旋 1 min;
- (3)加入 4 g 无水  $MgSO_4$  和 1 g  $NaCl$ ,涡旋 1 min,后离心 1 min;
- (4)移取 1 mL 上清液于含有 25 mg PSA 和 150 mg 无水  $MgSO_4$  的小离心管中;
- (5)用手摇晃或用涡旋机混匀 30 s,进行分散固

相萃取后离心 1 min;

- (6)加入 5%醋酸(如有需要),后待仪器检测。

在上述方法中,部分成分复杂、基质干扰多的植物性样品还需酌情加入 GCB(石墨化炭黑,graphitised carbon black)和  $C_{18}$ 。各种试剂的作用:①无水  $MgSO_4$ :去除有机相中的水分;②PSA:吸附基质中碳水化合物、酚类、各种极性有机酸、少量色素、糖类和脂肪酸;③GCB:去除基质中的色素、甾醇类和非极性干扰物;④ $C_{18}$ :去除脂肪酸、脂类等非极性干扰物。

## 3 QuEChERS 法在国外食品农药残留检测应用进展

国外对于 QuEChERS 法的应用范围很广,提取净化的样品不仅限于水果、蔬菜等植物性农产品,还包括各类动物性食品(如鸡肉<sup>[16]</sup>、罗非鱼<sup>[17]</sup>等)和各类经过复杂加工的高含糖量食品(如蜂蜜<sup>[18]</sup>、薯条、饼干和巧克力等<sup>[19]</sup>),且检测方式多样,比较注重仪器的联用。

在 Anastassiades 等<sup>[10]</sup>的研究基础上,Lehotay 等<sup>[20]</sup>做了略微的改动(在提取液中加入醋酸缓冲液调节 pH 值)进一步验证了 QuEChERS 法,通过分别使用气质联用检测和液相色谱-串联质谱检测,同时测定了莴苣和橙子中 229 种农药的残留。试验的整体回收率在 70%~120%,其中 206 种农药的回收率高达 90%~110%,相对标准偏差  $\leq 10\%$ 。结果表明,根据不同的基质种类和提取对象有针对性地调节提取液的 pH 值,可以使回收率得到大幅度提高。

最初的 QuEChERS 法中,推荐了在必要的时候可以添加分析保护剂(analyte protectants, APs)来抵消基质效应(matrix effect,指样品中除目标分析物以外的其他成分对待测物测定值的影响,即基质对分析方法准确测定分析物能力的干扰<sup>[21]</sup>)对试验结果的影响,但没有设计试验进行系统的对比分析。Michal Kirchner 等<sup>[22]</sup>以苹果为试验对象,使用内标法在苹果基质中控制是否添加分析保护剂<sup>[23]</sup>这一变量,通过 GC-MS 测定了敌敌畏、啉霉胺、戊唑醇、溴氰菊酯等共 9 种五大类农药受基质效应的影响程度以及分析保护剂的作用效果。结果表明,向使用 QuEChERS 法提取的基质中直接加入分析保护剂,可有效抵消基质效应对仪器检测结果的影响。而且该研究对 QuEChERS 法进行了改良,在苹果样品均质的步骤中,加入了干冰以加强匀浆的效果。

含有大量油脂的食品一直是农药残留检测中提

取纯化难度较高的一类。Lehotay 等<sup>[24]</sup>分别使用分散固相萃取法(QuEChERS 法)和基质固相分散法(MSPD) 2 种快速样品前处理方法对牛奶、鸡蛋、鳄梨等高脂肪食品提取了高灭磷、毒死蜱、甲胺磷、百菌清、戊菌唑等 30 种杀虫杀菌剂,均使用 GC-MS 和 LC-MS 进行检测。试验发现,脂肪含量介于 2%~20%的食品(如鸡蛋、牛奶、玉米、小麦等各种谷类、各种海鱼、牛肉、猪肉、动物肝脏等)同时含有水溶性和脂溶性两种农药的残留,QuEChERS 法可以同时提取出 2 类农药,且可以得到满意的回收率,而 MSPD 法对部分农药提取效果较差,如噻苯咪唑、抑霉唑等。

QuEChERS 法因提取效果好、保真度高、净化彻底等优点,因而在国外被广泛应用于各种检测方法,提取的目标物质不仅限于农药,使用的检测仪器也不仅限于常规的气液相色谱。M. Bustamante-Rangel 等<sup>[25]</sup>使用 QuEChERS 法提取(加入了柠檬酸-柠檬酸钠缓冲剂调节 pH 值),毛细管电泳-电喷雾电离质谱(CE-ESI-MS)测定了固体豆类制品中异黄酮素(一种大豆的次生代谢产物)的含量,试验回收率为 91%~109%,相对标准偏差 $\leq 11\%$ 。

#### 4 QuEChERS 法在国内食品农药残留检测应用进展

QuEChERS 法一经问世,我国从事残留分析的研究人员也迅速投入应用并做了大量的相关的试验工作。国内残留检测中最早应用 QuEChERS 法的研究出现在 2005 年,于彦彬等<sup>[26]</sup>以 PSA 分散固相萃取净化,液相色谱柱分离,直接荧光法测定了蔬菜水果中的灭定威,试验发现,PSA 分散固相萃取法与氨基柱固相萃取法相比,操作简单、基体干扰少、结果准确可靠、重复性好,实际样品中灭定威的平均回收率在 89%~112%之间,检测值的相对标准偏差在 1.6%~5.6%之间,测定结果令人满意;刘帅刚等<sup>[27]</sup>用乙腈-水提取土壤及甘蓝中残留的灭多威,用 QuEChERS 方法净化,串接整体柱快速分析,HPLC/UV 法对灭多威残留量进行检测,首次将 QuEChERS 法应用于土壤中灭多威的残留提取净化。在 2006 年,胡西洲等<sup>[28]</sup>对 QuEChERS 法在农药多残留分析的操作流程和注意事项进行了简介。

不难发现国内早期对于 QuEChERS 法在农药残留检测中的应用,主要是单一农药的检测,且提取净化目标物多为氨基甲酸酯类<sup>[26-27,29]</sup>、有机磷类<sup>[30-31]</sup>和拟除虫菊酯类<sup>[32-34]</sup>农药。2005 年,王金芳等<sup>[35]</sup>经乙腈提

取、固相基质吸附分散净化后,用反相高效液相色谱分离、采取 MRM 正离子检测模式进行多级质谱检测,建立了葡萄中吡虫啉、多菌灵、甲霜灵、三唑酮和腐霉利等 5 种农药残留的快速提取净化和液质联机检测方法;2006 年,李莉等<sup>[36]</sup>以乙腈作提取剂,PSA 为分散净化剂,采用气相色谱-质谱联用,在选择离子检测模式下进行分析,建立了枸杞中噻嗪酮、炔螨特、抑食肼、氯氰菊酯等 12 种农药的多残留检测方法。近几年来,国内对 QuEChERS 法在食品中多残留分析以及色质联用技术研究中获得了长足的发展。2008 年,董静等<sup>[37]</sup>建立了果蔬中 54 种农药残留的 QuEChERS/GC-MS 快速分析方法;同年,张秀尧等<sup>[38]</sup>使用加入 0.1%乙酸缓冲液的乙腈提取,经 Florisil 柱固相萃取净化,建立了快速测定蔬菜中常见的 52 种含卤素农药残留的气相色谱电子捕获检测方法;2009 年,李岩等<sup>[39]</sup>建立了浓缩果蔬汁中 156 种农药多残留的液相色谱-电喷雾串联质谱(LC-ESI-MS/MS)测定方法,对 156 种农药在 5 种浓缩果蔬汁(橙汁、苹果汁、葡萄汁、白菜汁、胡萝卜汁)中 2 个添加水平下的回收率进行了测定,回收率范围为 57.2%~122.7%,相对标准偏差范围为 0.9%~19.8%;2012 年,侯雪等<sup>[40]</sup>通过比较 d-SPE(PSA+GCB)、SPE(NH<sub>2</sub>-Carb 柱)和 SPE(GCB/PSA 柱)3 种前处理方法的净化效果及方法稳定性,选取了 GCB/PSA 柱固相萃取作为净化方法,建立了莴苣中 124 种农药的气相色谱-串联质谱检测方法。

国内应用 QuEChERS 法除了对水果和蔬菜进行农药残留检测外,对于谷物类含水量较低的样品的提取净化也开展了相关研究。赵祥梅<sup>[41]</sup>改良了 QuEChERS 法,将净化剂 PSA 的含量提高到 100 mg,并取消了其他的净化剂,通过 GC-MS 检测了敌敌畏、异丙威、马拉硫磷、丁草胺、溴氰菊酯等 13 种农药在大米中的残留,大部分基质加标回收率介于 70%~110%之间,RSD 小于 20%,能够满足分析要求;程莉等<sup>[42]</sup>采用 QuEChERS 方法,超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)在多反应离子监测模式下进行检测,建立了简便、快速测定咪鲜胺在小麦籽粒中残留量的方法;姚金刚等<sup>[43]</sup>研究建立了 QuEChERS-高效液相色谱法测定水稻稻米、稻壳、植株中三环唑含量的分析方法。

随着技术设备的不断进步和研究人员的努力探索,国内对 QuEChERS 法的应用不仅限于水果、蔬菜、谷物等传统农产品,应用范围得到较大拓展。如粘稠度高的蜂蜜<sup>[44]</sup>,高脂肪含量的油条<sup>[45]</sup>,高脂高蛋白的

牛奶<sup>[46]</sup>和奶粉<sup>[47]</sup>等,以及基质成分复杂的动物性食品,如鸡肝<sup>[48]</sup>、猪肝<sup>[49]</sup>、鱼肉<sup>[50]</sup>等。另外,该方法对于富有中国特色的中药材、茶叶等产品的农药残留检测也得到了很好的应用,吴剑威等<sup>[51]</sup>以体积比 95:4:1 的乙腈-水-1%乙酸混合溶液作为提取剂,QuEChERS 方法进行净化,采用气相色谱法进行检测,建立了简便、快速测定 50 种中药材中 9 种农药的多残留检测方法,结果表明:9 种农药在 1.0~100 ng·mL<sup>-1</sup> 范围内线性良好,3 个添加水平的平均回收率分别为 76.0%~114.0%、86.1%~95.7%和 82.8%~104.6%,检出限在 0.4~1.5 μg·kg<sup>-1</sup> 范围内;贾玮等<sup>[52]</sup>建立了茶叶中 290 种农药的 QuEChERS-HPLC-MS/MS 多残留分析方法,结果表明:290 种农药在 1.0~200 μg·L<sup>-1</sup> 范围内具有较好的线性关系,相关系数均大于 0.99。3 个添加水平(MRL、2MRL、4MRL)下,290 种农药的加标回收率为 67%~119%;定量下限(LOQ, S/N ≥ 10)均小于 10 μg·kg<sup>-1</sup>,低于各国规定的限量要求。这对我国中药和茶叶的出口具有重大积极意义。

## 5 QuEChERS 应用前景展望

QuEChERS 法作为一种新型的广谱性的残留提取净化技术,自问世以来得到迅速发展和广泛应用。其提取净化介质涉及水果、蔬菜、谷物、动物肝脏、肉类、各类深加工食品以及土壤、水、血液等,提取目标物包括农药、兽药、医药、食品添加剂等。可以说 QuEChERS 法现在已经渗透到了各个领域,已经不仅仅是一种农药残留前处理手段了。其快速、简便、廉价、高效的特点已得到业内人士的一致认可,但也存在一些不足之处:

(1) 由于样品用量的减少,导致目标物的最小检出量提高;

(2) 主要提取溶剂乙腈在气相色谱检测时效果较差,另外酸化乙腈对仪器存在一定程度上的损害;

(3) 对于部分基质复杂的样品,QuEChERS 法提取产生的基质效应问题,仍然无法从方法本身得到解决,校正过程的加入增大了试验误差。

然而任何事情都有其两面性,QuEChERS 法的剪活性强,已经成为世界各国残留分析技术的模板,实验人员可以根据不同情况灵活改进优化方法,达到实验目的,同时规避方法的缺陷。对于 QuEChERS 法现存的缺陷,随着科学技术的不断发展,仪器设备自动化和精密程度的提高将会被逐步解决,当前可以通过以下方式进行弥补和完善:

(1) 优化色谱、质谱仪器分析条件,随时关注仪器的发展研究动态,不断更新设备,改进方法,提高检测的灵敏度;

(2) 使用新的提取净化材料,筛选更多合适提取溶剂;

(3) 加强对提取物的定性定量检测,增加基质效应校正方法的准确度,使用多种校正方法进行综合比对。

QuEChERS 法经过近 10 年的发展,不断得到了完善和进步,其优势在现有残留前处理技术中仍然十分明显,潜力巨大。在今后的应用中,会不断加强与各种检测仪器的兼容和联用,其应用范围将会进一步扩大,逐步成为世界各国进行各类药物多残留痕量、超痕量分析时首选的前处理方法。

## 参考文献:

- [1] 孙亚真, 巩卫东, 张淑霞. QuEChERS-色质联用技术在食品农药多残留检测中的应用与前景[J]. 农产品加工·学刊, 2012, 271(2): 89-92.  
SUN Ya-zhen, GONG Wei-dong, ZHANG Shu-xia. Application prospect of QuEChERS chromatography mass spectrometry in multi-residue determination of pesticides in food[J]. *Academic Periodical of Farm Products Processing*, 2012, 271(2): 89-92. (in Chinese)
- [2] 刘亚伟, 董一威, 孙宝利, 等. QuEChERS 在食品中农药多残留检测的应用研究进展[J]. 食品科学, 2009, 30(9): 285-289.  
LIU Ya-wei, DONG Yi-wei, SUN Bao-li, et al. Summary of application of QuEChERS method in multi-residue determination of pesticides in food[J]. *Food Science*, 2009, 30(9): 285-289. (in Chinese)
- [3] Wilkowska A, Biziuk M. Determination of pesticide residues in food matrices using the QuEChERS methodology[J]. *Food Chemistry*, 2011, 125(3): 803-812.
- [4] 吕晓玲. QuEChERS 方法在农药多残留检测中的应用研究[D]. 北京: 中国农业科学院(硕士论文), 2010.  
LÜ Xiao-ling. Study of QuEChERS Method Used in the Multi-Pesticide Residues Determination[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2010. (in Chinese)
- [5] Beyer A, Biziuk M. Methods for determining pesticides and polychlorinated biphenyls in food samples—problems and challenges[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2008, 48(10): 888-904.
- [6] Mills P A, Onley J H, Gaither R A. Rapid Method for chlorinated pesticide residues in nonfatty food[J]. *J Assoc Off Anal Chem*, 1963, 46(2).
- [7] Becker G. Simultaneous gas chromatographic determination of chlorinated hydrocarbons and phosphates in plant material[J]. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 1971, 67: 126.
- [8] Milton A Luke, Doose G M. A modification of the luke multiresidue procedure for low moisture, nonfatty products[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1983, 30(1): 110-116.
- [9] Rissato S R, Galhiane M S, Apon B M, et al. Multiresidue analysis of

- pesticides in soil by supercritical fluid extraction/gas chromatography with electron-capture detection and confirmation by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(1):62-69.
- [10] Anastassiades M, Lehotay S J, Stajnbaher 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]. *Journal of AOAC International*, 2003, 86(2):412-431.
- [11] Luke M A, Froberg J E, Masumoto H T. Extraction and cleanup of organochlorine, organophosphate, organonitrogen, and hydrocarbon pesticides in produce for determination by gas-liquid chromatography. [J]. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 1975, 58(5): 1020-1026.
- [12] Banerjee K, Oulkar D P, Dasgupta S, et al. Validation and uncertainty analysis of a multi-residue method for pesticides in grapes using ethyl acetate extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1173(1-2):98-109.
- [13] Banerjee K, Oulkar D P, Patil S B, et al. Single-laboratory validation and uncertainty analysis of 82 pesticides determined in pomegranate, apple, and orange by ethyl acetate extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. *Journal of AOAC International*, 2008, 91(6): 1435-1445.
- [14] Fillion J, Sauve F, Selwyn J. Multiresidue method for the determination of residues of 251 pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography with fluorescence detection[J]. *Journal of AOAC International*, 2000, 83(3):698-713.
- [15] Schenck F J, Callery P, Gannett P M, et al. Comparison of magnesium sulfate and sodium sulfate for removal of water from pesticide extracts of foods[J]. *Journal of AOAC International*, 2002, 85(5): 1177-1180.
- [16] Stubbings G, Bigwood T. The development and validation of a multi-class liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) procedure for the determination of veterinary drug residues in animal tissue using a QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) approach[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 637(1-2): 68-78.
- [17] Norli H R, Christiansen A, Deribe E. Application of QuEChERS method for extraction of selected persistent organic pollutants in fish tissue and analysis by gas chromatography mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(41):7234-7241.
- [18] Wiest L, Bulete A, Giroud B, et al. Multi-residue analysis of 80 environmental contaminants in honeys, honeybees and pollens by one extraction procedure followed by liquid and gas chromatography coupled with mass spectrometric detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(34):5743-5756.
- [19] Mastovska K, Lehotay S J. Rapid sample preparation method for LC-MS/MS or GC-MS analysis of acrylamide in various food matrices[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(19): 7001-7008.
- [20] Lehotay S J, de Kok A, Hiemstra M, et al. Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection[J]. *Journal of AOAC International*, 2005, 88(2):595-614.
- [21] NCCLS. NCCLS document EP14-P evaluation of matrix effects: proposed guideline[S]. America: National Committee for Clinical Laboratory Standards, 1998.
- [22] Kirchner M, Huskova R, Matisova E, et al. Fast gas chromatography for pesticide residues analysis using analyte protectants[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1186(1-2): 271-280.
- [23] 黄宝勇,潘灿平,张微,等.应用分析保护剂补偿基质效应与气相色谱-质谱快速检测果蔬中农药多残留[J]. *分析测试学报*, 2006, 25(3):11-16.
- HUANG Bao-yong, PAN Can-ping, ZHANG Wei, et al. Rapid determination of 45 pesticide residues in fruits and vegetables by dispersive PSA cleanup and gas chromatography-mass spectrometry with correction of matrix effects[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2006, 25(3): 11-16. (in Chinese)
- [24] Lehotay S J, Mastovska K, Yun S J. Evaluation of two fast and easy methods for pesticide residue analysis in fatty food matrices[J]. *Journal of AOAC International*, 2005, 88(2):630-638.
- [25] Bustamante-Rangel M, Delgado-Zamarreno M M, Perez-Martin L, et al. QuEChERS method for the extraction of isoflavones from soy-based foods before determination by capillary electrophoresis-electrospray ionization-mass spectrometry[J]. *Microchemical Journal*, 2013, 108: 203-209.
- [26] 于彦彬,万述伟,谭培功,等. PSA分散固相萃取液相色谱荧光法测定蔬菜和水果中的灭定威[J]. *分析测试学报*, 2005, 24(5):76-78.
- YU Yan-bin, WAN Shu-wei, TAN Pei-gong, et al. Determination of pirimicarb in vegetables and fruits with PSA dispersive solid-phase extraction cleanup and HPLC fluorescence detection[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2005, 24(5):76-78. (in Chinese)
- [27] 刘帅刚,王会锋,魏昌贵,等.土壤及甘蓝中灭多威残留动态研究[C]//农药与环境安全国际会议论文集.北京:中国农业大学出版社, 2005: 189-192.
- LIU Shuai-gang, WANG Hui-feng, WEI Chang-gui, et al. Study on Residual Dynamic of Methomyl in Soil and Cabbage[C]//International conference on pesticide and environment Safety. Beijing: China Agricultural University Press, 2005: 189-192. (in Chinese)
- [28] 胡西洲,程运斌,胡定金.农药多残留分析中 QuEChERS方法介绍[J]. *现代农药*, 2006, 5(4):24-29.
- HU Xi-zhou, CHENG Yun-bin, HU Ding-jin. Introduce of quick, easy, cheap, effective, rugged and safe(QuEChERS) approach for determining pesticide residues[J]. *Modern Agrochemicals*, 2006, 5(4): 24-29. (in Chinese)
- [29] 张秀尧,蔡欣欣. QuEChERS法提取液相色谱柱后衍生荧光法测定蔬菜和水果中21种N-甲基氨基甲酸酯类农药及其代谢产物残留[J]. *中国卫生检验杂志*, 2008, 18(3):396-398.
- ZHANG Xiu-yao, CAI Xin-xin. Simultaneous determination of 21 n-methylcarbamate pesticides and metabolites in vegetables and fruits by HPLC with post-column derivatization using QuEChERS extraction [J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2008, 18(3): 396-398. (in Chinese)
- [30] 胡西洲,程运斌,胡定金. QuEChERS法测定蔬菜中有机磷类农药

- 多残留分析[J]. 中国测试技术, 2006, 32(3): 132-133.
- HU Xi-zhou, CHENG Yun-bin, HU Ding-jin. Determining pesticide residues of organophosphorus in vegetables using QuEChERS[J]. *China Measurement Technology*, 2006, 32(3): 132-133. (in Chinese)
- [31] 潘守奇, 孙军, 董静, 等. 气相色谱法同时测定蔬菜中24种有机磷农药残留[J]. 分析试验室, 2010, 29(1): 115-118.
- PAN Shou-qi, SUN Jun, DONG Jing, et al. Determination of 24 organophosphorus pesticide residues in vegetable by gas-chromatography[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2010, 29(1): 115-118. (in Chinese)
- [32] 洪萍, 李峰, 徐陆妹, 等. QuEChERS-气相色谱法快速检测茶叶中拟除虫菊酯农药残留的方法研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(2): 263-265.
- HONG Ping, LI Feng, XU Lu-mei, et al. Detection of pyrethroid pesticide residues in tea by QuEChERS-GC[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2009, 19(2): 263-265. (in Chinese)
- [33] 黄诚, 周日东, 刘国平, 等. 乙酸乙酯-QuEChERS气相色谱法测定大白菜中拟除虫菊酯农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(11): 2538-2539.
- HUANG Cheng, ZHOU Ri-dong, LIU Guo-ping, et al. Determination of pyrethroid pesticide residues in celery cabbage by acetic ether-QuEChERS-gas chromatography[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2009, 19(11): 2538-2539. (in Chinese)
- [34] 刘玉波, 樊明涛, 梁俊, 等. 改进的QuEChERS-GC-ECD法测定苹果中4种拟除虫菊酯农药残留[J]. 西北农业学报, 2009, 18(4): 61-65.
- LIU Yu-bo, FAN Ming-tao, LIANG Jun, et al. Determination of 4 pyrethroids in apple by QuEChERS-GC-ECD[J]. *Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica*, 2009, 18(4): 61-65. (in Chinese)
- [35] 王金芳, 叶贵标, 潘灿平. 固相基质吸附分散净化和液相色谱多级质谱联用分析葡萄中5种农药残留[C]//农药与环境安全国际会议论文集, 北京: 中国农业大学出版社, 2005: 195-198.
- WANG Jin-fang, YE Gui-biao, PAN Can-ping. The Matrix Solid-phase Dispersion and HPLC-MS-MS Method Applied on Multi-residue Analysis of Grape[C]//International conference on pesticide and environment Safety. Beijing: China Agricultural University Press, 2005: 195-198. (in Chinese)
- [36] 李莉, 江树人, 潘灿平, 等. 分散固相萃取-气相色谱-质谱方法快速净化测定枸杞中12种农药残留[J]. 农药学报, 2006, 8(4): 371-374.
- LI Li, JIANG Shu-ren, PAN Can-ping, et al. QuEChERS cleanup and gas chromatography-mass spectrometry determination of twelve pesticide residues in *Lycium barbarum*[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2006, 8(4): 371-374. (in Chinese)
- [37] 董静, 潘玉香, 朱莉萍, 等. 果蔬中54种农药残留的QuEChERS/GC-MS快速分析[J]. 分析测试学报, 2008, 27(1): 66-69.
- DONG Jing, PAN Yu-xiang, ZHU Li-ping, et al. Improvements and applications of the QuEChERS method in multi-residue analysis of 54 pesticides in vegetables and fruits[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2008, 27(1): 66-69. (in Chinese)
- [38] 张秀尧, 蔡欣欣. 缓冲QuEChERS气相色谱电子捕获检测法测定蔬菜中52种含卤素农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(12): 2467-2469.
- ZHANG Xiu-yao, CAI Xin-xin. GC-FPD determination of 39 organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables using buffered QuEChERS[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2008, 18(12): 2467-2469. (in Chinese)
- [39] 李岩, 郑锋, 王明林, 等. 液相色谱-串联质谱法快速筛查测定浓缩果蔬汁中的156种农药残留[J]. 色谱, 2009, 27(2): 127-137.
- LI Yan, ZHENG Feng, WANG Ming-lin, et al. Rapid screening and confirmation of 156 pesticide residues in concentrated fruit and vegetable juices using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2009, 27(2): 127-137. (in Chinese)
- [40] 侯雪, 韩梅, 骆正联, 等. 改进的QuEChERS-串联质谱法测定莴苣中的124种农药残留[J]. 分析试验室, 2012, 31(8): 59-65.
- HOU Xue, HAN Mei, LUO Zheng-lian, et al. Study on detection of 124 pesticides in lettuce by modified QuEChERS method and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2012, 31(8): 59-65. (in Chinese)
- [41] 赵祥梅. 改良QuEChERS法/GC-MS检测大米农药多残留技术的研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2008.
- ZHAO Xiang-mei. Research on a Modified QuEChERS Method for GC-MS Determination of Pesticides in Rice[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2008. (in Chinese)
- [42] 程莉, 董丰收, 刘新刚, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱方法快速测定小麦中的咪鲜胺残留[J]. 农药学报, 2009, 11(3): 357-361.
- CHENG Li, DONG Feng-shou, LIU Xin-gang, et al. Simplified method for determination of fungicide prochloraz residues in wheat using QuEChERS and UPLC-MS/MS[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2009, 11(3): 357-361. (in Chinese)
- [43] 姚金刚, 王倩, 秦旭, 等. QuEChERS-高效液相色谱法测定水稻中三环唑含量[J]. 环境化学, 2013, 32(2): 329-330.
- YAO Jin-gang, WANG Qian, QIN Xu, et al. Determination of tricyclazole in rice using QuEChERS-HPLC[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(2): 329-330. (in Chinese)
- [44] 陈舒舒, 许凯, 徐彦军, 等. 蜂蜜中氯霉素残留的检测及净化方法研究[J]. 安全与环境学报, 2006, 6(2): 92-95.
- CHEN Shu-shu, XU Kai, XU Yan-jun, et al. Determination of honey chloramphenicol residue by monolithic column liquid chromatography-mass spectrometry and QuEChERS purifying method[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2006, 6(2): 92-95. (in Chinese)
- [45] 唐婧, 杨秀培, 史兵方. QuEChERS-气相色谱法快速测定油条中的丙烯酰胺[J]. 食品科学, 2008, 29(9): 458-460.
- TANG Jing, YANG Xiu-pei, SHI Bing-fang. Rapid determination of acrylamide in fried bread stick by QuEChERS cleanup and gas chromatography[J]. *Food Science*, 2008, 29(9): 458-460. (in Chinese)
- [46] 高晓昇, 张艳, 王松雪, 等. 牛奶中拟除虫菊酯类农药残留检测——QuEChERS-气相色谱分析方法的研究与建立[J]. 中国奶牛, 2010(8): 56-60.
- GAO Xiao-sheng, ZHANG Yan, WANG Song-xue, et al. Determina-

- tion of pyrethoid pesticide residues in milk by QuEChERS and gas chromatography[J]. *China Dairy Cattle*, 2010(8):56-60.(in Chinese)
- [47] 魏 杰,郭志谋,沈爱金,等. 基于 QuEChERS前处理技术和弱阳离子交换色谱的牛奶和奶粉中三聚氰胺的快速检测方法[J]. *色谱*, 2011,29(7):687-690.
- WEI Jie, GUO Zhi-mou, SHEN Ai-jin, et al. Rapid analysis of melamine in milk and milk powder using QuEChERS approach coupled with weak cation exchange chromatography [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2011, 29(7):687-690.(in Chinese)
- [48] 耿士伟,曲 斌,姜加华,等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 快速测定鸡肝中七种磺胺类药物残留[J]. *中国兽药杂志*, 2011,45(10):16-19.
- GENG Shi-wei, QU-bin, JIANG Jia-hua, et al. Rapid determination of seven sulfonamides in chicken liver by UPLC-MS/MS via QuEChERS [J]. *Chinese Journal of Veterinary Drug*, 2011,45(10):16-19.(in Chinese)
- [49] 曲 斌,朱志谦,陆桂萍,等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 快速测定猪肝中 20 种磺胺类药物残留[J]. *药物分析杂志*, 2012,32(8):1457-1464.
- QU Bin, ZHU Zhi-qian, LU Gui-ping, et al. UPLC-MS/MS via QuEChERS rapid determination of twenty sulfonamide residues in pig liver[J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical*, 2012,32(8):1457-1464.(in Chinese)
- [50] 罗辉泰,黄晓兰,吴惠勤,等. QuEChERS/液相色谱-串联质谱法同时测定鱼肉中 30 种激素类及氯霉素类药物残留[J]. *分析测试学报*, 2011,30(12):1329-1337.
- LUO Hui-tai, HUANG Xiao-lan, WU Hui-qin, et al. Simultaneous determination of 30 hormones and chloramphenicols residues in fish using QuEChERS sample preparation and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2011,30(12):1329-1337. (in Chinese)
- [51] 吴剑威,徐 荣,赵润怀,等. QuEChERS-气相色谱法快速检测五十种中药材中九种有机氯农药残留的方法研究[J]. *分析科学学报*, 2011,27(2):167-170.
- WU Jian-wei, XU Rong, ZHAO Run-huai, et al. Analysis of pesticide residues using the quick easy cheap effective rugged and safe(QuEChERS)pesticide multiresidue method in fifty traditional chinese medicine by gas chromatography[J]. *Journal of Analytical Science*, 2011,27(2):167-170. (in Chinese)
- [52] 贾 玮,黄峻榕,凌 云,等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定茶叶中 290 种农药残留组分[J]. *分析测试学报*, 2013,32(1):9-22.
- JIA Wei, HUANG Jun-rong, LING Yun, et al. Determination of 290 pesticides residues in tea by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2013,32(1):9-22. (in Chinese)