

国内外敌螨普及硝苯菌酯残留检测方法的研究进展

杜月梅^{1,2}, 高丽萍¹, 邵 华²

(1. 北京联合大学 生物化学工程学院 生物活性物质与功能食品北京市重点实验室, 北京 100191;

2. 中国农业科学院 农业质量标准与检测技术研究所, 北京 100081)

摘 要 硝苯菌酯是从敌螨普中分离出来的具有最高生物活性的异构体之一,二者都为高效的非内吸性、接触性杀菌、杀螨剂,正被广泛用于多种植源性食品的病虫害防治。但由于人类对它们的过度和不当使用,导致约 70% ~ 80% 的农药残留在环境中,造成严重的危害并威胁人类的生命健康。通过简述敌螨普及硝苯菌酯的环境毒性,综述敌螨普及硝苯菌酯农药残留检测的样品前处理技术及其发展趋势以及常用的检测手段,特别是液质联用的广泛应用,对未来可能用于检测敌螨普及硝苯菌酯的残留分析技术的发展前景进行了展望。

关键词 敌螨普; 硝苯菌酯; 农药残留; 残留检测; 植源性食品

中图分类号 TS 207.5 **文献标志码** A **文章编号** 1005-0310(2020)04-0079-06

Research Progress on Detection Methods of Dinocap and Meptyldinocap Residues at Home and Abroad

Du Yuemei^{1,2}, Gao Liping¹, Shao Hua²

(1. Beijing Key Laboratory of Bioactive Substances and Functional Foods, School of Biochemical Engineering, Beijing Union University, Beijing 100191, China; 2. Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agroproducts of Chinese Academy of Agriculture Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: Meptyldinocap is one of the isomers with the highest biological activity isolated from dinocap. Both are used as a highly effective non-systemic, contact bactericidal and acaricide, and they are being widely used in the control of pests and diseases of multi-plant foods. However, due to the excessive and improper use of pesticides, about 70% ~ 80% of pesticide residues are left in the environment, causing serious harm to the environment in which human beings live and threatening human life and health. In this review, environmental toxicity of dinocap and meptyldinocap were briefly described. Additionally, the pre-treatment techniques and its development trend and commonly used detection methods of dinocap and meptyldinocap were reviewed. We focus on the widespread application of LC-MS/MS, and the prospects for the future development of the residual analysis technology that may be used to detect dinocap and meptyldinocap.

Keywords: Dinocap; Meptyldinocap; Pesticide residue; Residue detection; Plant-derived food

收稿日期 2020-06-03

基金项目 国家重点研发计划(2019YFC1605601), 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(1610072020004)。

作者简介 杜月梅(1995—), 女, 河北保定人, 北京联合大学生物化学工程学院硕士研究生, 主要研究方向为食品安全与检测技术; 高丽萍(1962—), 女, 河北石家庄人, 北京联合大学生物化学工程学院教授, 主要研究方向为食品安全; 邵华(1977—), 女, 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全与检测技术。

E-mail: gaolip62@163.com

我国是农业大国,植源性食品占据人们生活餐桌的重要地位^[1]。近年来,由于人们对农药的过度使用和不当使用,导致很多植源性食品中存在农药残留的问题,在对人们的生命健康造成危害的同时,也影响了我国的进出口贸易^[2-3]。敌螨普及硝苯菌酯是常用在植源性食品上的杀菌杀螨剂,其防治效果明显^[4]。虽然经过不断的研发改进,在药毒性上已比从前降低很多,但是在药理上仍然属于高毒农药^[5],因此必须要做好对敌螨普及硝苯菌酯农药的残留检测。科研工作者对此作了大量的工作,本文在总结他们工作的基础上,对国内外文献中植物源性食品的敌螨普及硝苯菌酯残留测定方法中的提取、净化、检测方法及其测定的发展趋势等方面进行综述,以期为我国制定愈来愈严格的农药残留限量标准来控制食品的质量、提高食品的安全性提供参考。

1 敌螨普的概述

敌螨普(Dinocap, CAS 登记号为 39300-45-3),别名为 2-异辛基-4,6-二硝基苯基 2-丁烯酸酯,又称开拉散或消螨普,分子式是 $C_{18}H_{24}N_2O_6$, 分子量为 364.393,属于农用化学品,是 6 种同分异构体的混合物(如图 1),ADI 为 0.008 mg/kg bw,具有热不稳定性及化学不稳定性,容易水解成相应的酚^[6]。该药于 2010 年在意大利由陶氏益农公司登记上市,其化学制品系两种构式(I 和 II)^[7],是一种暗褐色液体,不溶于水,可溶于有机溶剂,分为可湿性粉剂和乳油两种,对皮肤有一定的刺激作用,可致敏,长期接触严重危害健康。除此之外,它有一定的发育毒性,可能致胎儿畸形,还可改变小鼠的免疫系统^[10-11],并且对水生生物有极高毒性。敌螨普是一种非内吸性、接触性杀螨剂,兼有杀菌活性,主要用于防治苹果、葡萄、柑橘、烟草、蔷薇、菊花、黄瓜、啤酒花、核果、浆果等中的红蜘蛛和白粉病,同时还具有杀螨卵的作用,比如用于防治苹果中的全瓜螨,可用作种子处理剂^[12-13]。

硝苯菌酯(Meptyldinocap, CAS 登记号为 131-72-6),又称 2-异辛基-4,6-二硝基苯基-2-丁烯酸酯(2,4-dinitro-6-(1-methylheptyl)phenyl crotonate, 2,4-DNOPC),ADI 为 0.02 mg/kg bw,是从敌螨普中分离出来的具有最高生物活性的异构体之一^[14]。该药是美国陶氏益农公司开发的二硝基苯酚类杀菌剂,2007 年首次在罗马尼亚获得登记许可后,在意大利、英国、智利相继

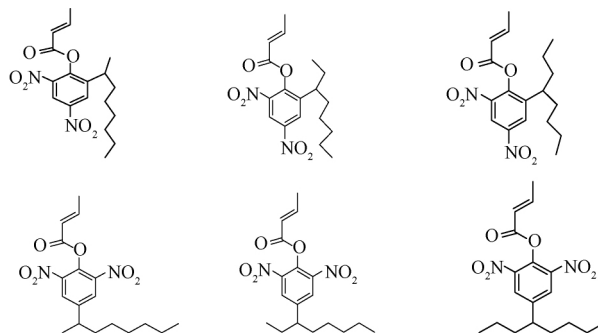


图 1 敌螨普的 6 种同分异构体结构式

Fig. 1 Dinocap's six isomer structures

获得授权^[15],2011 年美国 Gowan 公司取得其销售权,2015 年在欧洲取得正式登记,目前正在中国登记。它为内吸性杀螨剂,同时具有一定的接触性杀菌作用,主要被用来防治柑橘类、核果类、仁果类、瓜果蔬菜和观赏植物中的红蜘蛛和白粉病,其中 36% 硝苯菌酯乳油对黄瓜上的白粉病防治效果较好。

GB 2763—2019 中敌螨普的残留定义为:敌螨普异构体和敌螨普酚的总量,用敌螨普表示。根据欧盟法规 396/2005 可知,许多国家已制定了多种农产品中敌螨普及硝苯菌酯的最大残留限量(MRL),但我国还未制定有关敌螨普及硝苯菌酯残留限量的标准,GB 2763—2019 中规定了敌螨普的临时限量(见表 1、表 2),也规定了硝苯菌酯在黄瓜、西葫芦、葡萄、草莓、瓜果类水果(西瓜除外)中的临时限量,分别为 2、0.07、0.2、0.3、0.5 mg/kg,但由于缺少相应的检测方法,因此对于敌螨普和硝苯菌酯的风险评估很难开展。

表 1 我国敌螨普及硝苯菌酯的临时限量

Table 1 China's temporary limit of dinocap and meptyldinocap

食品种类	食品类别	最大残留限量 MRL/(mg/kg)
蔬菜	番茄	0.3 [*]
	辣椒	0.2 [*]
	瓜类蔬菜(西葫芦、黄瓜除外)	0.05 [*]
	西葫芦	0.07 [*]
	黄瓜	0.07 [*]
水果	苹果	0.2 [*]
	桃	0.1 [*]
	葡萄	0.5 [*]
	草莓	0.5 [*]
	甜瓜类水果	0.5 [*]
调味料	干辣椒	2 [*]

表 2 各国对敌螨普及硝苯菌酯的限量
Table 2 Limits of dinocap and meptyldinocap
by various countries

地区	种类	最大残留限量 MRL/(mg/kg)
欧盟	柑橘	0.05
	苹果	0.05
	梨	0.05
	葡萄	1.00
	草莓	3.00
日本	红甜椒、苹果	0.20
	桃、梨、杏	0.10
	茄子、草莓、	0.50
	葡萄	0.05
	瓜类	0.30
	西红柿	0.30
FAO/WHO	瓜果	0.10
美国	未加工特定 植物产品	0.10 ~ 0.15

2 国内外检测方法的研究进展

敌螨普及硝苯菌酯的检测方法主要有气相色谱法 (GC-ECD)、气相色谱 - 质谱联用法 (GC-MS)、高效液相色谱法 (HPLC)、液相色谱 - 质谱/质谱联用法 (LC-MS/MS) [8,14,16-29] 等方法。

2.1 气相色谱及其联用技术

Grigoriu 等 [14] 采用气相色谱 - 质谱联用技术对不同加标样品 (土壤样品以及每种葡萄酒和葡萄样品中的两种) 中低质量浓度的敌螨普进行评估。样品用二氯甲烷进行萃取, 结果表明: 在敌螨普初始添加质量浓度为 15 ~ 200 $\mu\text{g/mL}$ 时, 施药 18 天后, 葡萄、土壤和葡萄酒中敌螨普的回收率分别由 64% 降至 3%、72% 降至 9%、82% 降至 10%。此外, 他们的方法也可用于其他环境样品中加标质量浓度低至 2 ~ 20 $\mu\text{g/mL}$ 的命名农药的筛选和鉴定。

Bella 等 [17] 建立了一种使用配备电子捕获检测系统 (ECD) 的高分辨率气相色谱仪直接分析的方法来对葡萄和葡萄酒中的敌螨普残留量进行了分析。样品由乙酸乙酯萃取, 平均回收率为 80.4% ~ 110.4%, 敌螨普的定量限为 0.010 mg/kg, 检测限为 6×10^{-4} ng。

除此之外, Heimlich 等 [18] 还运用气相色谱 - 红外光谱和质谱联用技术 (GC/IR and GC/MS) 对敌螨普的 6 种同分异构体进行了测定, 其中, 活性最强的异构体硝苯菌酯也可用气质联用法测定。

景赞等 [19] 建立了一种固相萃取 (SPE) 气质联用法来测定油桃中的硝苯菌酯。油桃样品用乙腈

提取, C_{18} 固相萃取柱浓缩净化, 在 0 ~ 4 $\mu\text{g/mL}$ 质量浓度范围内, 方法的线性关系良好, 得到检出限 (LOD) 为 0.003 mg/kg, 定量限 (LOQ) 为 0.03 mg/kg, 回收率为 77.9% ~ 85.3%, 精密度的 RSD 为 3.3% 的结果。这种方法操作简便, 定性定量准确, 灵敏度高, 比较适合油桃中硝苯菌酯残留的检测。

2.2 高效液相色谱法 (HPLC)

高效液相色谱法一般用来检测农作物中敌螨普的残留。

Schenck Frank J 等 [20] 采用固相萃取 - 高效液相色谱 - 紫外分光光度法 (HPLC-UV) 测定苹果、梨和葡萄中的敌螨普残留。水果样品用丙酮提取, 并用反相 (C-18) 和正相 (二氧化硅) 固相萃取柱对萃取物进行净化, 测得在添加水平为 0.1 mg/kg 时, 作物样品的平均回收率为 85.9% 的结果。

Liang 等 [21] 采用高效液相色谱 - 紫外检测 (245 nm) 法测定了不同作物中敌螨普残留量。农作物 (添加 0.5 mg/kg 敌螨普) 用丙酮萃取, 并再次萃取到己烷中, 然后依次通过己烷 - 乙腈分配和硅胶柱色谱法纯化, 检出限为 0.02 mg/kg, 回收率为 85% ~ 100%。

Johansson [22] 则采用衍生化 - 电子捕获法测定果蔬中敌螨普的含量。

此外, 如图 2 所示, 由于敌螨普具有热不稳定性 and 化学不稳定性, 所以它和硝苯菌酯在农产品中的残留量分析方法目前主要采用有机试剂提取后, 再水解成对应的酚, 通过采用 LC 或 LC-MS/MS 分析其对应的水解产物酚的残留量, 从而计算母体的残留量 [8,14,23-27]。

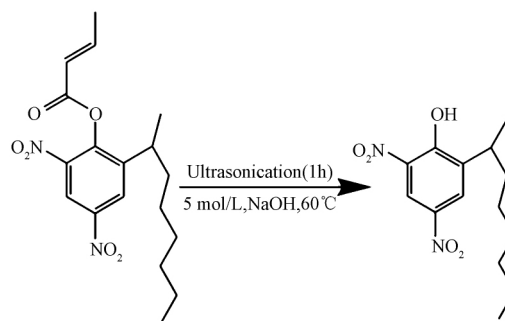


图 2 敌螨普水解为敌螨普苯酚示意图

Fig. 2 Schematic illustration of dinocap hydrolyzed to dinocap phenol

2.3 液相色谱 - 质谱/质谱联用法 (LC-MS/MS)

液相色谱 - 质谱联用法 (LC-MS), 是以高效液相色谱作为分离系统、高分辨率质谱为检测系统的分析方法。该方法体现了液相色谱和质谱优势的

互补,将色谱对复杂样品的高分离能力与质谱高选择性、高灵敏度及能够提供相对分子质量与结构信息的优点结合起来,目前已发展成为最重要的定性、定量分析技术之一。

张志勇等^[23]建立了液相色谱-电喷雾串联质谱(LC-ESI-MS/MS)检测方法来测定甘蓝、黄瓜、番茄、苹果、梨、葡萄中硝苯菌脂残留量。研究人员将蔬菜和水果经丙酮-甲醇-盐酸的混合液进行液-液分配提取,在碱性条件下超声水解后再进行液-液分配提取,通过测定硝苯菌脂中相应的水解产物硝苯菌脂苯酚的量来计算蔬菜水果中硝苯菌脂的残留量。结果表明,硝苯菌脂在 6 种蔬菜水果中的平均回收率为 81.2%~98.3%,*RSD* 为 5.1%~10.4%,最低检测限均为 0.01 mg/kg。

Mandal Sudeb 等^[24]也采用了同样的方式来检测硝苯菌脂的残留。芒果和土壤样品用丙酮:甲醇:4 mol/L 盐酸(100:10:5, v/v/v)进行萃取,然后将母体硝苯菌脂水解转化为相应的苯酚代谢物,并使用乙酸乙酯进行液-液分配,再通过 LC-MS/MS 对硝苯菌脂苯酚进行最终定量。最后所得结果为:在 0.025~2 mg/kg 的添加水平上,样品中硝苯菌脂的回收率为 93%~98%,重复性和重现性的相对标准偏差可接受(2%~6%),定量限(*LOQ*)为 0.025 mg/kg。他们对芒果中硝苯菌脂进行了多场所野外消散研究,为该农药在印度安全使用也提供了一些依据。

为了检测烟草中硝苯菌脂的含量,孔光辉等^[8]也采用相同的思路和改进的 QuEChERS 技术对烟草样品进行提取,在碱性条件超声水解后进样分析,采用 UPLC-MS/MS 方法检测。结果表明,硝苯菌脂在 0.001~0.5 mg/kg 范围内,线性关系良好, $R^2 > 0.999$,检出限为 3 $\mu\text{g/kg}$,在烟草中的回收率为 92.4%~100.5%,*RSD* 为 2.5%~3.3%。他们的方法前处理步骤更加简洁快速,省溶剂,且融合了高效液相色谱高灵敏度、高选择性的优点,检测灵敏度与精确度也更加符合农药残留登记准则(NY/T 788—2004)的要求。Alexander 等^[25]采用 QuEChERS 方法进行敌螨普的提取净化,然后再进行碱水解,但需要衍生 12 h,对日常工作来说,时间过久。

Banerjee Kaushik 等^[26]采用液相色谱-质谱联用法对不同水果基质中硝苯菌脂的残留量进行了分析。研究人员采用乙酸乙酯萃取样品,蒸发干燥,然后用乙醇胺将硝苯菌脂水解成硝苯菌脂苯

酚,并用 LC/MS/MS 进行分析。结果显示,在 0.01 mg/kg 的 *LOQ* 下,葡萄和芒果中的回收率大于 80%,在 0.025 mg/kg 的 *LOQ* 下石榴回收率也大于 80%,*RSD* < 10%。

此外,Kurup 等^[27]提出了一种简单的分光光度法测定硝苯菌酯,将硝苯菌酯碱水解为硝苯菌酯苯酚,在 380 nm 处具有最大吸收,检出限和定量限分别为 0.089 2 $\mu\text{g/mL}$ 和 0.270 3 $\mu\text{g/mL}$ 。

Janssona Christer 等^[28]研究人员建立了一种利用乙酸乙酯萃取-液相色谱-质谱联用技术(LC-MS/MS)测定 57 种果蔬中农药残留量的多残留新方法。研究者用乙酸乙酯萃取样品后,浓缩,再在甲醇中复溶,然后用 LC-MS/MS 进行检测。在添加水平为 0.01~0.5 mg/kg 时,敌螨普的回收率在 70%~100% 之间。他们的方法比较快速、直观,也不需要额外的清理步骤。

液相色谱-质谱联用法结合 QuEChERS,适用于植源性食品中多种农药的残留分析。Golge Ozgur 等^[29]采用乙腈对样品进行基础提取,然后用 PSA 进行 SPE 净化,用 LC-MS/MS 法来检测柑橘中的敌螨普残留。得到敌螨普的检出限(*LOD*)和定量限(*LDQ*)分别为 0.006 mg/kg 和 0.017 mg/kg, $R^2 > 0.99$,在 0.01 mg/kg 和 0.1 mg/kg 的添加水平上其回收率分别为 111% 和 92.2%,*RSD* < 13%,不确定性小于 45%。此外,他们在同年用同样的方法检测西红柿中敌螨普的残留^[30],得到敌螨普的检出限(*LOD*)和定量限(*LDQ*)分别为 0.005 8 mg/kg 和 0.017 mg/kg, $R^2 > 0.99$,在 0.01 mg/kg 和 0.1 mg/kg 的添加水平上其回收率分别为 87.5% 和 90.3%,*RSD* < 20%,不确定性小于 33%。他们的方法在线性度、特异性、回收率和精密度方面都为良好。

3 总结及展望

近年来,农药残留检测技术向着过程简单化、微型化和自动化的方向发展,而 QuEChERS 前处理技术更是因为它的简便、快捷及经济被广泛用于农药残留的检测^[31-33],从本文中可以看出,经过国内外研究人员对敌螨普及硝苯菌酯的不断研究,其前处理方法也从之前较复杂的方法发展为现在的 QuEChERS 方法及改进的 QuEChERS 法。在检测技术方面,由于敌螨普和硝苯菌酯具有热不稳定性和化学不稳定性,因此用气相色谱-质谱(GC-MS)分析时选择性、精密度和重现性较差;由于其电子

喷雾离子化程度低,在采用液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)分析时灵敏度也不尽理想。因此,研究人员对敌螨普及硝苯菌酯的检测方法是将其水解为对应苯酚,再用LC-MS/MS的方法进行检测其水解产物酚的残留量来推算其母体的残留量,但此法计算较困难,因此,还需科研人员不断努力,利用科学技术的发展,不断创新开发更加可靠、高灵敏、适用性强、简便快捷的敌螨普及硝苯菌酯农药残留的检测技术。目前以GC/MS、HPLC/MS甚至多重质谱串联的方式来进行定性确认和定量检测的技

术已成为植物源性食品中农药残留分析技术的主流,而串联质谱技术的不断发展以及期望它与其他技术的结合,也对未来建立实施高分辨标准化提供了可能性^[3-4]。除此之外,应用于农药残留分析领域的纳米材料,尤其是将其与生物学、免疫学、电化学及材料技术相结合,将会成为检测农药残留的重要发展趋势之一。其他的方法像分子印迹技术、核磁共振技术和DNA重组技术的发展,也可能会给敌螨普及硝苯菌酯农药残留的检测带来新的技术上和理论上的突破。

参考文献

- [1] 赵民娟,邵华,檀思佳,等. 农产品中展青霉素限量标准及检测技术研究进展[J]. 分析试验室,2019,38(8):1004-1008.
- [2] 高磊. 食品安全标准对我国果蔬产品出口持续期的影响[J]. 国际经贸探索,2018,34(3):64-76.
- [3] 马立红. 蔬菜中农药残留问题的现状和对策[J]. 江西农业,2019(14):35.
- [4] 刘娟,刘雪. 我国果蔬农药残留现状研究的文献综述[J]. 现代经济信息,2019(16):328-329+332.
- [5] 祝文峰,李太平. 基于文献数据的我国蔬菜农药残留现状研究[J]. 经济问题,2018(11):92-98.
- [6] 张婧雯,张海超,王敬. 通过型固相萃取-液相色谱-高分辨质谱法快速测定粮谷中17种酰胺类农药残留量[J]. 分析试验室,2020,39(2):154-160.
- [7] KURUP S, PILLAI A K. A simple spectrophotometric determination of meptyldinocap by its hydrolysis[J]. Acta Chim Slov, 2013,60(1):81-86.
- [8] 孔光辉,师君丽,李勇. QuEChERS-UHPLC-MS/MS法测定烟草中硝苯菌酯[J]. 分析试验室,2018,37(9):1062-1065.
- [9] 徐守林. 杀螨杀菌剂二硝巴豆酸酯的合成[J]. 现代农药,2011,10(2):14-16.
- [10] GRAY L E, ROGERS J M, OSTBY J S, et al. Prenatal dinocap exposure alters swimming behavior in mice due to complete otolith agenesis in the inner ear[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 1988, 92(2):266-273.
- [11] ROGERS J M, BARBEE B, BURKHEAD L M, et al. The mouse teratogen dinocap has lower A/D ratios and is not teratogenic in the rat and hamster[J]. Birth Defects Research Part A Clinical & Molecular Teratology,2010,37(6):553-559.
- [12] CERNOHLÁVKOVÁ JITKA, JARKOVSKÝ JIRÍ, HOFMAN JAKUB. Effects of fungicides mancozeb and dinocap on carbon and nitrogen mineralization in soils[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety,2009,72(1):80-85.
- [13] SEDLÁKOVÁ B, LEBEDA A. Fungicide resistance in Czech populations of cucurbit powdery mildews[J]. Phytoparasitica, 2008, 36(3):272-289.
- [14] OLIVEIRA D D S, LOBATO A L, RIBEIRO S M R, et al. Carotenoids and Vitamin C during Handling and Distribution of Guava (*Psidium guajava* L.), Mango (*Mangifera indica* L.), and Papaya (*Carica papaya* L.) at Commercial Restaurants[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2010,58(10):6166-6172.
- [15] 陶氏益农 Karamat M 获意大利批准上市[J]. 山东农药信息,2010(3):50.
- [16] GRIGORIU N, CALIN C, SCAETEANU G V, et al. Monitoring the breakdown of dinocap in spiked soil, wine and grape samples by GC/MS and FTIR/ATR[J]. Environmental Engineering and Management Journal, 2018, 17(9):2179-2188.
- [17] DI BELLA G, SAITTA M, SALVO F, et al. Gas chromatographic determination of azoxystrobin, dinocap, fenarimol, penconazole and quinoxifen during wine making[J]. Italian Journal of Food Science, 2003,15(3):427-432.
- [18] HEIMLICH F, DAVIES A N, KUCKUK R, et al. Identification of Dinocap in water using GC/IR and GC/MS[J]. Fresenius' J Anal Chem, 1995(352):743.
- [19] 景赞,刘超,刘晓碧. 固相萃取-三重四级杆气质联用法测定油桃中硝苯菌酯[J]. 中国果菜,2019,39(9):28-30+40.
- [20] SCHENCK F J, HENNESSY M K. Determination of Dinocap in Apples, Grapes, and Pears Using A Solid Phase Extraction Cleanup and HPLC-UV Detection[J]. Journal of Liquid Chromatography,1993,16(3):755-766.

- [21] LIANG D X, SHIGA N, MATANO O, et al. Simultaneous determination of four active ingredients of dinocap in crops by high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 1987(387): 385 – 392.
- [22] JOHANSSON C E. Two improved methods for the determination of dinocap in fruits and vegetables [J]. Pesticide Science, 1975(6): 97.
- [23] 张志勇, 单炜力, 简秋, 等. 液相色谱 – 串联质谱法测定蔬菜和水果中硝苯菌酯的残留量 [J]. 色谱, 2012, 30(9): 962 – 965.
- [24] MANDAL S, KANRAR B, DAS S, et al. Analytical method validation for the determination of meptyldinocap as 2,4-dinitrooctylphenol metabolite in mango and soil using LC-MS/MS and dissipation study of the fungicide in Indian mango field ecosystem [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2010, 58(16): 8911 – 8917.
- [25] ALEXANDER L, ANJA B, ROBERT L, et al. Analysis of Dinocap and Meptyldinocap by modified QuEChERS [EB/OL]. [2020 – 05 – 28]. http://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/EPRW2016_Lemke_PD_060_Dinocap.Pdf.
- [26] BANERJEE K, DASGUPTA S, JADHAV M R. A fast, inexpensive, and safe method for residue analysis of meptyldinocap in different fruits by liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. J AOAC Int, 2010, 93(6): 1957 – 1964.
- [27] KURUP S, PILLAI A K. A simple spectrophotometric determination of meptyldinocap by its hydrolysis [J]. Acta chimica Slovenica, 2013, 60(1): 81 – 86.
- [28] JANSSONA C, PIHLSTROM T, OSTERDAHL B G, et al. A new multi-residue method for analysis of pesticide residues in fruit and vegetables using liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection [J]. Journal of Chromatography A, 2004(1023): 93.
- [29] GOLGE O, KABAK B. Determination of 115 pesticide residues in oranges by high-performance liquid chromatography – triple-quadrupole mass spectrometry in combination with QuEChERS method [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2015(41): 86 – 97.
- [30] GOLGE O, KABAK B. Evaluation of QuEChERS sample preparation and liquid chromatography–triple–quadrupole mass spectrometry method for the determination of 109 pesticide residues in tomatoes [J]. Food Chemistry, 2015(176): 319 – 332.
- [31] 符靖雯, 林玉婵, 黄子敬, 等. QuEChERS 结合 UHPLC-MS/MS 及 GC-MS/MS 测定黄秋葵中多种农药残留 [J]. 分析试验室, 2017, 36(5): 452 – 464.
- [32] CARVALHO GUEDES J A, SILVA R D O, LIMA C G, et al. Matrix effect in guava multiresidue analysis by QuEChERS method and gas chromatography coupled to quadrupole mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2016(199): 380 – 386.
- [33] RIZZETTI T M, KEMMERICH M, MARTINS M L, et al. Optimization of a QuEChERS based method by means of central composite design for pesticide multiresidue determination in orange juice by UHPLC-MS/MS [J]. Food Chemistry, 2016 (196): 25 – 33.
- [34] 倪佳. 农产品中农药残留检测技术研究进展及发展趋势 [J]. 农业与技术, 2020, 40(2): 49 – 50.

(责任编辑 李亚青)