

液相色谱-串联质谱法测定水果中 8 种极性农药残留量

黄何何, 吴媛, 徐敦明*

(厦门出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 厦门 361026)

摘 要: **目的** 建立高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)同时测定水果中 8 种极性农药残留量的分析方法。**方法** 样品采用含 1%(V:V)乙酸的乙腈溶液提取后, 以 PC-HILLIC 色谱柱分离待测物, 采用鞘流电喷雾离子化, 正离子扫描和多反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM)检测, 基质匹配标准溶液外标法定量。**结果** 野燕枯、灭蝇胺和助壮素在 0.1~200 $\mu\text{g/L}$ 之间, 矮壮素在 0.1~500 $\mu\text{g/L}$, 丁酰肼在 1~500 $\mu\text{g/L}$, 沙蚕毒素在 2~1000 $\mu\text{g/L}$, 敌草快和百草枯在 5~1000 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.990。8 种极性农药的方法定量限在 0.1~20.0 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 样品添加回收试验的平均回收率为 73.6%~118.5%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)($n=6$) 在 3.4%~17.4% 之间。**结论** 该方法快速简便, 定量准确, 可满足多种水果中 8 种极性农药的残留检测要求。**关键词:** QuEChERS; 高效液相色谱-串联质谱法; 极性农药; 水果

Determination of 8 kinds of polar pesticides residues in fruits by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

HUANG He-He, WU Yuan, XU Dun-Ming*

(Inspection and Quarantine Technology Center, Xiamen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xiamen 361026, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of 8 kinds of polar pesticides residues in fruits by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). **Methods** The samples were extracted with acetonitrile containing 1% (V:V) acetic acid, separated on a PC-HILLIC column, ionized by sheath hydroelectricity spray, and detected by positive ion scanning and multiple reactions monitoring (MRM) mode. The matrix-matched external standard calibration curves were used for quantitative analysis. **Results** Difenzoquat, cyromazine and mepiquat had good linear relationship in the concentration ranges of 0.1-200 $\mu\text{g/L}$, chlormequatin, daminozide, nereistoxin had good relationship in the concentration range of 0.1-500 $\mu\text{g/L}$, 1.0-500 $\mu\text{g/L}$ and 2.0-1000 $\mu\text{g/L}$, respectively. Diquat and paraquat had good in the concentration ranges of 5-1000 $\mu\text{g/L}$. The correlation coefficients were higher than 0.990. The limits of quantification of the method were

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFC1601606)、厦门市科技计划项目 (3502Z20174042)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2017YFC1601606) and the Science and Technology Project of Xiamen (3502Z20174042)

***通讯作者:** 徐敦明, 研究员, 主要研究方向为食品安全研究与检测。E-mail: xudm@xmciq.gov.cn

***Corresponding author:** XU Dun-Ming, Researcher, Technical Center of Xiamen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No. 2165, Jiangang Road, Haicang District, Xiamen 361026, China. E-mail: xudm@xmciq.gov.cn

0.1-20.0 $\mu\text{g/kg}$. For all the samples, the average spiked recoveries ranged from 73.6% to 118.5%, and the relative standard deviations (RSDs, $n=6$) were in the range of 3.4%-17.4%. **Conclusion** This method is quick, easy, effective, sensitive and accurate, which can meet the requirements for the determination of the 8 kinds of polar pesticides residues in fruits.

KEY WORDS: QuEChERS; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; polar pesticides residues; fruits

1 引言

极性农药由于其热稳定性好、不易挥发等特点,被广泛应用于农业生产中^[1]。农业生产过程中,使用化学农药可提高产量和改善品质,但是农药的不当使用甚至滥用会对环境和人体健康造成重大的威胁。丁酰肼的水解产物具有致癌作用;矮壮素经口进入人体后直接灼伤胃和十二指肠粘膜,误食短时间内即中毒死亡;灭蝇胺和助壮素对人体皮肤和眼睛具刺激作用;野燕枯为中等毒性农药,对人畜具有一定危害;沙蚕毒素对中枢神经具有损害作用,大量误食对心、肝和肾等脏器有损害;敌草快对眼睛和皮肤具中等刺激作用;百草枯对人畜具有很强的毒性,一旦中毒无药可解^[2-5]。因此,国际组织与不同的国家都制定了相应的最大残留限量标准。“日本肯定列表”规定不得检出丁酰肼,欧盟与英国规定在草莓、西瓜中的最大残留限量为 0.02 mg/kg;欧盟规定灭蝇胺在苹果中的残留限量为 0.05 mg/kg;日本规定野燕枯在苹果、草莓、西瓜等水果中的残留限量为 0.05 mg/kg;中国规定百草枯在苹果中的限量为 0.05 mg/kg,在草莓中的残留限量为 0.02 mg/kg;日本规定敌草快在苹果、草莓等水果中的最大残留限量为 0.03 mg/kg 等。因此,为保障人们的健康与环境的安全,建立极性农药的快速、灵敏、有效的残留检测方法具有十分重要的意义。

目前,国内外对丁酰肼、矮壮素、助壮素、野燕枯、沙蚕毒素、灭蝇胺、百草枯和敌草快残留检测技术已有研究报道,常见的检测方法有酶联免疫法^[6]、毛细管电泳法^[7]、气相色谱法^[8]、液相色谱法^[9,10]、气相色谱-质谱法^[11,12]和液相色谱-质谱法^[13-15]等。酶联免疫法、气相色谱法和液相色谱法易产生假阳性而无法确证,且灵敏度较低;采用气相色谱法和气相色谱-质谱法时需要进行衍生化,检测方法费时费力;液相色谱-串联质谱法是当前应用广泛的检测方法,具有灵敏度高、选择性强等特点。鉴于极性农药的危害,以及为满足快速检测的要求,本研究建立了采用高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)分析测定水果中 8 种强极性农药残留的方法。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Agilent 6460 三重四级杆质谱,配 Agilent 1290 高效液相色谱, Agilent Jet Stream 电喷雾离子源(AJS ESI)(美国 Agilent 公司); IKA T18 Basic 均质器、MS 3 basic 涡旋混匀器(德国 IKA 公司); TGL-16G 离心机(上海安亭科学仪器厂); MilliQ 超纯水系统(美国 Merck Millipore 公司)。

固相萃取小柱: SUPELCO-ENVI-CARB (3 mL, 美国 Supelco 公司); OASIS HLB、OASIS WCX、OASIS MCX (3 mL, 美国 Waters 公司); 乙腈、甲醇、甲酸(色谱纯,德国 Merck 公司); 乙酸胺(色谱纯)、乙酸(分析纯)(美国 Sigma 公司); 实验用水符合 GB/T 6682 规定要求; 8 种强极性农药标准品: 丁酰肼、矮壮素、助壮素、野燕枯、沙蚕毒素、灭蝇胺、百草枯和敌草快(纯度均大于 96%, 德国 Dr. Ehrensterfer 公司)。

2.2 HPLC-MS/MS 条件

色谱柱: PC-HILLIC(150 $\times$ 2.0 mm, 5 μm); 流动相 A: 5 mmol/L 乙酸胺水(含 0.1%甲酸); 流动相 B: 乙腈; 洗脱梯度程序: 0~1 min: 5%A, 1.1~5 min: 5%~15%A, 5~11 min: 15%~50%A, 11~14 min: 50%A, 14.1~18 min: 5%A; 流速: 0.25 mL/min; 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$; 进样量: 5 μL 。采用 AJS ESI, 正离子扫描。雾化气压力: 310.3 kPa; 干燥气温度与流速: 300 $^{\circ}\text{C}$, 8 L/min; 鞘气温度与流速: 325 $^{\circ}\text{C}$, 10 L/min; 毛细管电压: 3500 V。

2.3 样品前处理

分别称取 10 g(精确至 0.0001 g)样品于 50 mL 离心管中,再以 10 mL 含 1%乙酸的乙腈为提取溶剂,匀浆 2 min 后,加入 6 g 无水硫酸镁和 1.5 g 乙酸钠粉末,涡旋 1 min,以 4000 r/min 离心 3 min,取上清液,过 0.22 μm 有机滤膜,上机测定。

3 结果与分析

3.1 色谱条件的选择

根据待测物的结构与性质,可以得出 8 种目标化合物

的极性均较大, 在反相色谱柱上很难被保留, 若要使用 C₁₈ 等反相色谱柱, 通常需加入离子对试剂, 但该操作繁琐、试剂用量大且容易污染仪器。正相色谱柱对极性强的物质有较好的保留, 能得到对称的峰形。因此, 本实验选用 PC-HILLIC(150 mm×2.0 mm, 5 μm)来分离待测物, 避免了使用离子对试剂, 同时也得到了良好的分离效果。

目标化合物采用多反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM)正离子扫描模式, 有机相常选用乙腈溶液, 水相通常使用甲酸水、乙酸铵溶液或两者混合溶液。通过实验对比, 选用 5 mmol/L 乙酸胺水(含 0.1%甲酸)作为水相时, 目标化合物的灵敏度与分离效果最好。因此, 本方法选择 5mmol 乙酸胺水(含 0.1%甲酸)-乙腈为流动相。

3.2 前处理的优化

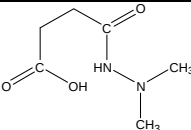
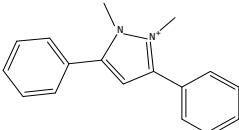
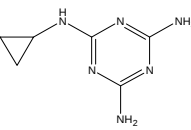
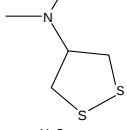
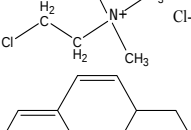
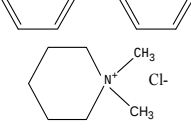
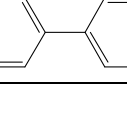
本实验比较了甲醇、1%乙酸甲醇、乙腈和 1%乙酸乙腈对目标化合物的提取效果。由于目标化合物的极性较强, 水溶性大, 呈碱性, 因此在萃取时加入适量的无水硫酸镁

有利于目标化合物往有机相转移, 而使用酸化的提取溶剂可以增强提取效率。实验表明, 使用 1%乙酸甲醇作为提取溶剂时, 由于使用的有机相为乙腈, 进行液相色谱分离时, 会产生溶剂效应, 致使目标化合物的峰形变差。因此本方法选择 1%乙酸乙腈作为提取溶剂。

3.3 质谱条件优化

对 8 种目标化合物标准溶液在不同的电离模式下进行一级质谱扫描, 结果显示, 在正离子扫描模式下, 8 种化合物的响应均较强; 对所得的母离子, 在单离子检测扫描(single ion monitoring, SIM)下, 优化各个化合物的最佳碎裂电压(fragmentor); 在最优的碎裂电压下, 对化合物施加一定的碰撞能量进行二级质谱扫描, 并选择较高丰度的碎片离子作为定性和定量特征离子; 对选择的碎片离子进行碰撞能量的优化, 最终确定化合物的质谱参数。8 种待分析物的定性和定量特征离子及其质谱参数见表 1; 二级质谱离子质谱图如图 1 和 MRM 色谱图见图 2。

表 1 8 种农药质谱分析参数
Table 1 MS/MS parameters of 8 kinds of pesticides

CAS.NO	中英名称	化学式	结构式	母离子	子离子	碰撞能量/eV	碎裂电压/V
1596-84-5	丁酰肼 daminozide	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₃		161.1	61.2	8	90
					143.1	10	
					77	70	
49866-87-7	野燕枯 difenzoquat	C ₁₇ H ₁₆ ClN		249.2	130	47	150
					77	70	
66215-27-8	灭蝇胺 cyromazine	C ₆ H ₁₀ N ₆		167.2	68.1	39	160
					85.1	21	
1631-58-9	沙蚕毒素 nerestoxine	C ₅ H ₁₁ NS ₂		150.1	60.1	29	80
					104.9	16	
999-81-5	矮壮素 chlormequat chloride	C ₅ H ₁₃ Cl ₂ N		122.1	58.2	33	130
					63.1	21	
2764-72-9	敌草快 diquat	C ₁₂ H ₁₂ N ₂		183.2	130	39	80
					157.1	21	
24307-26-4	助壮素 mepiquat chloride	C ₇ H ₁₆ ClN		114.2	58.2	29	140
					98.2	28	
4685-14-7	百草枯 paraquat	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ ²⁺		171.1	77.1	41	150
					155.1	31	

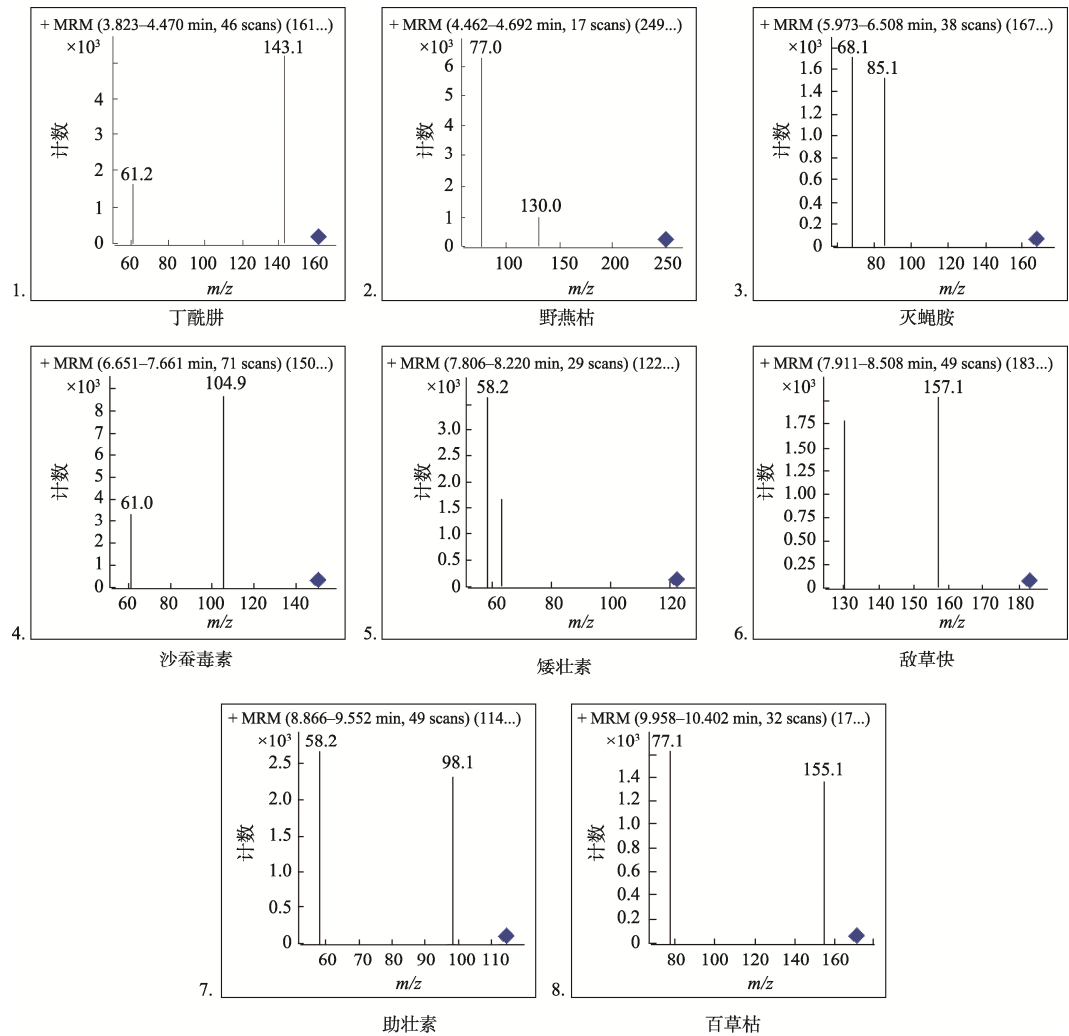
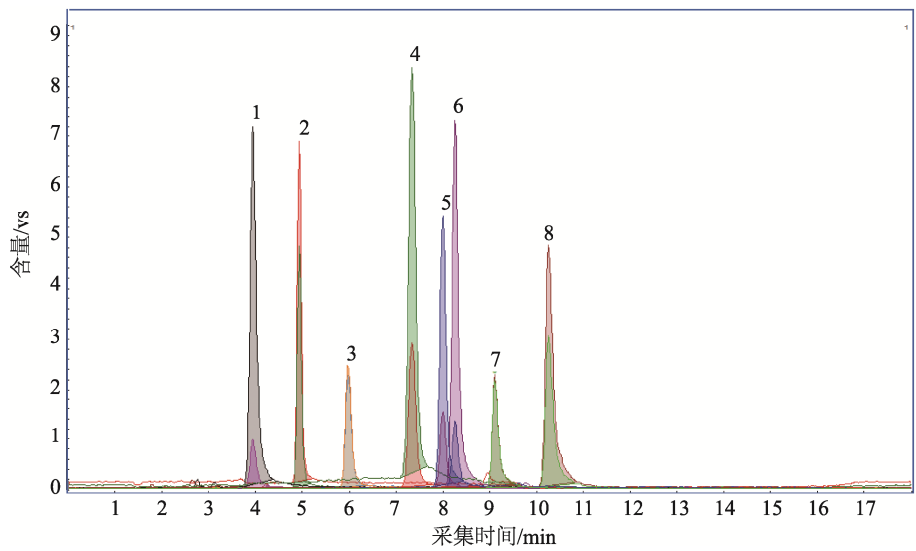


图 1 8 种强极性农药二级离子质谱图
Fig. 1 MS/MS spectra of 8 kinds of pesticides



注: 1. 丁酰肼; 2. 野燕枯; 3. 灭蝇胺; 4. 沙蚕毒素; 5. 矮壮素; 6. 敌草快; 7. 助壮素; 8. 百草枯
图 2 8 种强极性农药 MRM 色谱图
Fig. 2 MRM chromatograms of 8 kinds of pesticides

3.4 线性范围、检出限和定量限

本研究采用空白基质标准曲线法测定样品中的残留量。空白样品按照本研究方法提取后, 分别配制成系列浓度的 8 种农药的混合基质标准工作液, 在已优化的色谱与质谱条件下, 以溶液浓度为横坐标(X), 定量离子的峰面积(Y)为纵坐标绘制基质标准曲线, 线性方程和相关系数见表 2。

表 2 8 种农药的线性方程、检出限和定量限
Table 2 Linear equations, LODs and LOQs of 8 pesticides

化合物	出峰时间/min	线性范围/(μg/L)	基质	线性方程	r ²	LOD/(μg/kg)	LOQ/(μg/kg)
丁酰肼	3.940	1~500	苹果	Y=7322.9X-30512	0.9979	1	5
			梨	Y=3697.4X-12157	0.9957	1	5
			草莓	Y=2520.4X-6364.9	0.9965	1	5
			葡萄	Y=6551.5X+15700	0.9976	1	5
			柑橘	Y=4573.4X+17868	0.9905	1	5
野燕枯	4.934	0.1~200	苹果	Y=33884X-4997	0.9992	0.1	0.5
			梨	Y=30572X-4959	0.9978	0.1	0.5
			草莓	Y=1273.4X-493.7	0.9936	0.1	0.5
			葡萄	Y=4012.3X-1761	0.9983	0.1	0.5
			柑橘	Y=1521.8X+563.5	0.9975	0.1	0.5
灭蝇胺	5.790	0.1~200	苹果	Y=3226.8X-134.2	0.9961	0.1	0.5
			梨	Y=2869.4X-117.3	0.9933	0.1	0.5
			草莓	Y=2506.3X-106.9	0.9984	0.1	0.5
			葡萄	Y=5120.3X-151.3	0.9943	0.1	0.5
			柑橘	Y=2621.9X-208.3	0.9908	0.1	0.5
沙蚕毒素	7.332	2~1000	苹果	Y=14940X+73733	0.9992	2	10
			梨	Y=14350X+133324	0.9980	2	10
			草莓	Y=8437.7X-11281	0.9991	2	10
			葡萄	Y=12076X+74137	0.9984	2	10
			柑橘	Y=4661.4X-16283	0.9932	2	10
矮壮素	7.992	0.1~500	苹果	Y=61315X-3531	0.9999	0.1	0.5
			梨	Y=34730X-2210.3	0.9996	0.1	0.5
			草莓	Y=20604X-1921	0.9963	0.1	0.5
			葡萄	Y=8781.3X-3776	0.9976	0.1	0.5
			柑橘	Y=32203X-4187	0.9971	0.1	0.5
敌草快	8.254	5~1000	苹果	Y=221.5X-2717	0.9945	5	20
			梨	Y=220.05X+587.16	0.9992	5	20
			草莓	Y=79.901X-1754	0.9944	5	20
			葡萄	Y=72.374X-936.09	0.9960	5	20
			柑橘	Y=194.48X+ 388.3	0.9961	5	20
助壮素	9.109	0.1~200	苹果	Y=27322X-3512	0.9994	0.1	0.5
			梨	Y=27558X-1384.4	0.9999	0.1	0.5
			草莓	Y=21176X-4578	0.9981	0.1	0.5
			葡萄	Y=26175X-2870	0.9989	0.1	0.5
			柑橘	Y= 4228X+3150	0.9913	0.1	0.5
百草枯	10.259	5~1000	苹果	Y=323.22X-4043.4	0.9989	5	20
			梨	Y=802.19X-19907	0.9943	5	20
			草莓	Y=113.32X + 183.4	0.9994	5	20
			葡萄	Y=65.213X-167.66	0.9971	5	20
			柑橘	Y=196.36X+1295.3	0.9919	5	20

结果表明,野燕枯、灭蝇胺和助壮素在 0.1~200 μg/L,矮壮素在 0.1~500 μg/L,丁酰肼在 1~500 μg/L,沙蚕毒素在 2~1000 μg/L,敌草快和百草枯在 5~1000 μg/L 内具有较好的线性关系,且线性相关系数均大于 0.990。以大于 3 倍信噪比(S/N)为检出限和大于 10 倍信噪比(S/N)为定量限,方法的检出限(limit of detection, LOD)和定量限(quantification of limit, LOQ)如表 2 所示。

3.5 准确度和精密度

本实验选择经检测不含待测目标化合物的苹果、梨、

草莓、葡萄和柑橘为空白样品,通过添加回收试验,考察本方法的准确度和精密度。野燕枯、灭蝇胺、矮壮素和助壮素的添加水平为 0.005、0.010、0.020 mg/kg,丁酰肼和沙蚕毒素的添加水平为 0.010、0.050、0.100 mg/kg,敌草快和百草的添加水平为 0.040、0.100、0.200 mg/kg,按照本方法进行测定,实验结果见表 3,结果表明 8 种农药在其 3 个添加水平中,平均加标回收率在 73.6%~118.5%之间,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 3.4%~17.4%之间。

表 3 8 种强极性农药水果基质中添加平均回收率和相对标准偏差
Table 3 Average spiked recoveries and relative standard deviations (RSDs) of 8 kinds of pesticides in fruits

分析物	添加浓度 (mg/kg)	苹果		梨		草莓		葡萄		柑橘	
		回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
丁酰肼	0.010	90.3	14.3	100.8	11.6	100.3	15.8	105.5	11.8	87.0	17.4
	0.050	89.0	14.7	82.7	15.1	95.1	9.8	102.1	6.3	98.0	11.3
	0.100	100.5	13.9	102.9	12.1	98.5	15.0	104.4	10.6	94.1	15.3
野燕枯	0.005	78.3	8.3	75.1	7.2	73.6	7.8	118.5	10.0	83.9	15.5
	0.010	89.9	15.0	103.4	12.1	93.0	14.2	97.5	13.2	86.1	15.0
	0.020	101.3	8.1	95.6	13.0	96.2	11.1	105.4	11.0	99.3	11.6
灭蝇胺	0.005	80.8	7.1	79.8	10.5	80.0	11.6	83.2	12.4	79.1	16.6
	0.010	93.6	11.4	98.7	13.6	94.2	15.2	101.8	12.7	94.2	13.2
	0.020	90.8	11.5	108.0	6.3	105.2	9.5	93.0	12.3	106.5	10.4
沙蚕毒素	0.010	84.4	14.8	105.3	10.9	105.6	10.6	98.4	17.4	93.8	15.6
	0.050	91.4	12.8	103.7	3.4	100.6	8.9	96.9	7.8	100.3	10.3
	0.100	103.4	9.2	94.6	12.1	104.4	12.2	100.9	12.0	103.3	10.7
矮壮素	0.005	76.6	10.2	80.4	12.4	82.2	9.5	79.7	9.2	80.2	17.2
	0.010	100.1	8.5	100.2	14.5	88.8	10.8	102.3	13.3	100.8	11.9
	0.020	93.1	5.7	101.2	9.7	99.0	12.2	98.6	12.6	100.4	9.2
敌草快	0.040	90.8	14.4	93.6	15.0	96.3	12.9	96.6	13.3	87.0	14.2
	0.100	102.0	13.7	103.6	11.7	101.6	11.4	102.6	13.0	104.6	11.8
	0.200	100.5	11.9	87.4	12.7	103.1	9.9	105.9	7.8	102.7	12.0
助壮素	0.005	80.5	14.1	78.3	6.0	77.2	10.5	80.4	10.1	78.9	9.1
	0.010	92.6	11.8	86.9	10.6	100.6	7.6	104.3	13.3	99.6	11.9
	0.020	98.9	9.1	94.9	8.9	104.0	12.0	104.5	10.6	99.23	7.7
百草枯	0.040	88.0	16.5	101.7	5.3	101.3	10.0	101.6	9.3	86.0	16.6
	0.100	88.2	11.7	97.3	17.0	104.5	11.7	99.2	13.0	101.2	9.9
	0.200	92.3	14.7	100.6	14.3	106.9	10.7	99.0	8.4	106.0	8.9

4 结 论

本研究通过优化色谱条件和质谱参数,建立了采用HPLC-MS/MS同时测定水果中丁酰肼、野燕枯、灭蝇胺、沙蚕毒素、矮壮素、敌草快、助壮素和百草枯8种强极性农药残留量的方法。该方法前处理简单,以酸化乙腈提取后,直接过滤膜上机测定。本方法快速、简便,能够满足限量要求,适用于同时测定水果中丁酰肼、野燕枯、灭蝇胺、沙蚕毒素、矮壮素、敌草快、助壮素和百草枯的残留量。

参考文献

- [1] 张春涛. 几种强极性农药残留分析方法的研究[D]. 天津: 南开大学, 2010.
- Zhang CT. Research on residue analysis methods of several strong polar pesticides [D]. Tianjin: Nan Kai University, 2010.
- [2] 吴明荣. 生物农药及植物生长调节剂对家蚕的毒力评价[J]. 江西农业学报, 2013, 25(5): 57-60.
- Wu MR. Virulence evaluation of biological pesticides and plant growth regulators to silkworm [J]. Acta Agric Jiangxi, 2013, 25(5): 57-60.
- [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 GP, Wang G, Wang SH, *et al.* Progress of the research on the nereistoxin insecticides [J]. Chin J Pest Sci, 2011, 13(2): 103-109.
- [4] 纪律, 李启, 雷永良, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定竹笋中百草枯的残留[J]. 中国食品卫生杂志, 2017, 29(3): 312-315.
- Ji L, Li Q, Lei YL, *et al.* Determination of paraquat residues in bamboo shoots by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Food Hyg, 2017, 29(3): 312-315.
- [5] 薄海波. 液相色谱-串联质谱法快速测定植物源性食品中的百草枯[J]. 色谱, 2011, 29(2): 180-183.
- Bo HB. Determination of paraquat residue in plant-derived foodstuffs by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2011, 29(2): 180-183.
- [6] 孙秀兰, 张银志, 杨婷婷, 等. 食品中百草枯3种检测方法的比较[J]. 食品与生物技术学报, 2010, 29(6): 883-888.
- Sun XL, Zhang YZ, Yang TT, *et al.* Comparison of three detection methods for paraquat residues in food [J]. J Food Sci Biotechnol, 2010, 29(6): 883-888.
- [7] 成美容, 王园朝, 肖亮. 毛细管电泳-间接电化学发光法对茶叶中百草枯农药残留的检测[J]. 分析测试学报, 2009, 28(12): 1444-1447.
- Cheng MR, Wang YC, Xiao L. Determination of paraquat residue in tea by capillary electrophoresis with indirect electrochemiluminescence detection [J]. J Instrum Anal, 2009, 28(12): 1444-1447.
- [8] 吴淑秀, 公茂金. 衍生化气相色谱法测定花生米中丁酰肼的残留量[J]. 农业与技术, 2005, 25(6): 116-118.
- Wu SX, Gong MJ. Determination of butylhydrazide residues in peanuts by derivative gas chromatography [J]. Agric Technol, 2005, 25(6): 116-118.
- [9] 陈静, 刘召金, 安保超, 等. 在线净化/固相萃取-高效液相色谱法测定饮用水和环境水体中的百草枯和敌草快[J]. 色谱, 2012, 30(10): 1068-1073.
- Chen J, Liu ZJ, An BC, *et al.* Determination of paraquat and diquat in drinking water and environmental water by on-line purification/solid phase extraction-high performance liquid chromatography [J]. Chin J Chrom, 2012, 30(10): 1068-1073.
- [10] Pateiro-Moure M, Martínez-Carballo E, Arias-Estévez M, *et al.* Determination of quaternary ammonium herbicides in soils: Comparison of digestion, shaking and microwave-assisted extractions [J]. J Chromatogr A, 2008, (1196): 110-116.
- [11] Zhu X, Wang S, Liu Q, *et al.* Determination of residues of cyromazine and its metabolite, melamine, in animal-derived food by gas chromatography-mass spectrometry with derivatization [J]. J Agric Food Chem, 2009, 57(23): 11075-11080.
- [12] 朱坚, 杨惠琴, 邓晓军, 等. GC-MS/MS 检测食品中沙蚕毒素类杀虫剂残留量的方法研究[J]. 分析测试学报, 2008, 27(21): 143-150.
- Zhu J, Yang HQ, Deng XJ, *et al.* Study on the determination of nereistoxins residues in food by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Instr Anal, 2008, 27(21): 143-150.
- [13] Aramendía MA, Borau V, Lafont F, *et al.* Determination of diquat and paraquat in olive oil by ion-pair liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry (MRM) [J]. Food Chem, 2006, 97(1): 181-188.
- [14] 曹静, 庞国芳, 王明林, 等. 液相色谱-电喷雾串联质谱法测定生姜中的215种农药残留[J]. 色谱, 2010, 28(6): 579-589.
- Cao J, Pang GF, Wang ML, *et al.* Determination of 215 pesticide residues in ginger using liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2010, 28(6): 579-589.
- [15] 李捷, 杨方, 卢声宇, 等. 超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法测定茶叶中敌草快和百草枯残留[J]. 分析实验室, 2014, 33(5): 537-541.
- Li J, Yang F, Lu SY, *et al.* Determination of diquat and paraquat residues in tea by ultra-performance liquid chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2014, 33(5): 537-541.

(责任编辑: 陈雨薇)

作者简介



黄何何, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品检测与分析。

E-mail: hhehe0609@163.com



徐敦明, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: Xudm@xmciq.gov.cn