

一步式提取净化/超高效液相色谱-串联质谱法 测定水生蔬菜中矮壮素和灭蝇胺

覃国新¹, 劳水兵¹, 李慧玲¹, 周其峰^{1*}, 莫仁甫¹, 闫飞燕¹, 王静², 金茂俊²,
杨玉霞¹, 何洁¹, 王海军¹

(1. 广西壮族自治区农业科学院农产品质量安全与检测技术研究所, 农业部甘蔗品质监督检验测试中心(南宁), 南宁 530007; 2. 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 农业部农产品质量安全重点实验室, 北京 100081)

摘要: **目的** 建立一步式提取净化/超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)测定茭白、慈姑和莲藕中矮壮素和灭蝇胺的分析方法。**方法** 样品经乙腈和盐包[2 g NaCl, 2 g MgSO₄, 1.5 g 乙二胺-N-丙基硅烷(primary-secondary amine, PSA)]一步式提取净化, 采用 UPLC-MS/MS 同时进行检测。**结果** 矮壮素和灭蝇胺 2 种农药在 0.0025~0.5 mg/L 范围内具有良好的线性关系, 且相关系数均大于 0.9991。在 0.05~0.5 mg/kg 范围内, 平均添加回收率为 65.4%~83.6%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 1.1%~3.6%之间。**结论** 该方法操作简单, 准确度高, 适用于水生蔬菜中矮壮素和灭蝇胺 2 种农药的同时定量测定。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱法; 茭白; 慈姑; 莲藕; 矮壮素; 灭蝇胺

Determination of chlormequat and cyromazine residues in aquatic vegetables by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with extraction and purification on one step

QIN Guo-Xin¹, LAO Shui-Bing¹, LI Hui-Ling¹, ZHOU Qi-Feng^{1*}, MO Ren-Fu¹, YAN Fei-Yan¹,
WANG Jing², JIN Mao-Jun², YANG Yu-Xia¹, HE Jie¹, WANG Hai-Jun¹

(1. Institute for Agricultural Product Quality Safety and Testing Technology, Guangxi Academy of Agricultural Sciences, Quality Inspection and Test Center for Sugarcane and Its Product, China Ministry of Agriculture (Nanning), Nanning 530007, China; 2. Key Laboratory for Agro-Product Quality and Safety, Ministry of Agriculture, Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-Products, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of chlormequat and cyromazine in zizania, arrowhead and lotus root by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC/MS/MS) with extraction and purification on one step method. **Methods** The analytes were extracted and purified from

基金项目: 广西科技重大专项(桂科 AAXXX、桂科 AA17204043-2)、广西农业科学院科技先锋队专项(桂农科 JZ202020)、广西农业科学院基本科研业务专项(桂农科 2020YM127、桂农科 2018YT34)

Fund: Supported by Guangxi Provincial Major Science and Technology Project (AAXXX, AA17204043-2), Guangxi Academy of Agricultural Sciences Technology Vanguard (JZ202020), and Guangxi Academy of Agricultural Sciences Special Projects for Basic Scientific Research (2020YM127, 2018YT34)

***通讯作者:** 周其峰, 助理研究员, 主要研究方向为食品和农产品质量安全。E-mail: zhouqifeng623@163.com

***Corresponding author:** ZHOU Qi-Feng, Assistant Professor, Institute for Agricultural Product Quality Safety and Testing Technology, Guangxi Academy of Agricultural Sciences, Nanning 530007, China. E-mail: zhouqifeng623@163.com

sample with acetonitrile and salt packets containing 2 g NaCl, 2 g MgSO₄ and 1.5 g ethylenediamine-N-propylsilane(PSA) on one step, then analyzed by UPLC-MS/MS. **Results** The linear range was from 0.0025–0.5 mg/L for chlormequat and cyromazine with the good coefficients($r \geq 0.9991$). The recoveries of zizania, arrowhead and lotus root added from 0.05 to 0.5 mg/kg were 65.4%–83.6%, with relative standard deviations(RSD) of 1.1%–3.6%. **Conclusion** This method is simple, accurate and suitable for the simultaneous quantitative determination of chlormequat and cyromazine in aquatic vegetables.

KEY WORDS: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; zizania; arrowhead; lotus root; chlormequat; cyromazine

1 引言

水生蔬菜(aquatic vegetable)是指在淡水中种植生长的可作为蔬菜食用的维管束植物,我国水生蔬菜品种资源很多,主要包括茭白、慈姑、莲藕、马蹄、菱角、荸荠、芡实、莼菜、豆瓣菜和水芋等。由于其生长规律及管理方式的特殊性,在种植过程中难免会使用一些极性农药。但是农药的投入使用,在获得高收益的同时也对生态环境造成了严重破坏,而且农药残留量超标造成的食品安全问题对人体健康势必会产生巨大威胁。矮壮素(chlormequat)属于高效、低毒、广谱性、强极性生长调节剂,在水生蔬菜种植过程中使用该药物,具有抑制作物细胞伸长,使用后有利于植株变矮、提高植物的抗逆性、增加产量和提高品质等作用^[1,2],其可通过食道引起中毒^[3],误食短时间内即中毒甚至死亡。灭蝇胺(cyromazine)属于强内吸性极性昆虫生长调节剂,主要用于防治蔬菜上的潜叶蝇和美洲斑潜蝇,其对人体皮肤和眼睛具有刺激作用^[4]。因此,许多国家和地区已经制定了相应的最大残留限量(maximum residue limits, MRLs)标准。我国国家标准规定了矮壮素在玉米、小麦、小麦粉等谷物食品中的 MRLs 分别为 5、5、2 mg/kg,蔬菜类中仅明确规定在番茄上的 MRLs 为 1 mg/kg^[5],对水果中没有明确规定。欧盟规定矮壮素在梨和番茄中的 MRLs 均为 0.05 mg/kg^[6]。我国国家标准规定灭蝇胺在芹菜、黄瓜、豇豆、菜豆等蔬菜中的最大残留限量分别为 4、1、0.5、0.5 mg/kg^[5];在芒果、瓜果类(西瓜除外)等水果中的 MRLs 为 0.5 mg/kg^[5];欧盟规定灭蝇胺在苹果中的最大残留限量为 0.05 mg/kg^[4]。然而,矮壮素和灭蝇胺在茭白、慈姑和莲藕等水生蔬菜上的残留研究报道较少,因此,为了有效监测农产品农药残留问题,研究建立水生蔬菜中极性农药残留快速检测方法刻不容缓。

目前,国内外对矮壮素和灭蝇胺残留检测方法已有相关的报道,主要报道的检测方法有液相色谱法^[7-9]、液相色谱-串联质谱法^[10-14]、气相色谱-串联质谱法^[15,16]等。液相色谱质谱法前处理主要为有机溶剂提取结合阳离子交换柱净化;气相色谱质谱法需衍生才能气化检测,其前处理都存在步骤繁琐、耗时长、回收率偏低的不足。分散固相

萃取前处理方法具有简便、快捷、安全、有效等特点,是现阶段农药残留检测分析应用最广的前处理方法。崔春艳等^[17]采用分散固相萃取前处理,建立了液相色谱-串联质谱法测定水果和蔬菜中 27 种农药残留,27 种农药的添加回收率在 71.02%~117.6%之间,结果表明,该方法快速、可靠,适用于批量快速的果蔬农药残留检测分析。一步式提取净化前处理方法是源于分散固相萃取技术,将提取和净化于一体,其操作过程更简单、耗时更少。近年来,尚未见采用一步式提取净化/超高效液相色谱-串联质谱法测定水生蔬菜中的矮壮素和灭蝇胺残留的研究报道。因此本研究建立了一步式提取和净化茭白、慈姑和莲藕中矮壮素和灭蝇胺残留的样品前处理方法,并采用超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)分析测定,对于水生蔬菜中的多农药残留批量快速检测具有重要的指导意义。

2 材料与方法

2.1 仪器和试剂

Xevo TQ-S 型超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱用仪器(配备有电喷雾离子源,美国 Waters 公司); DS-1 型的高速组织捣碎机(上海标模仪器厂); LD5-2A 型低速离心机(北京京立离心机有限公司); ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm, 美国 Waters 公司)。

矮壮素(chlormequat)标准品(纯度≥99.6%, W/W, 北京振翔科技有限公司); 灭蝇胺(cyromazine)标准品(纯度≥99.0%, W/W, 北京振翔科技有限公司); 氯化钠(分析纯, 国药集团化学试剂上海有限公司); 无水硫酸镁(分析纯, 天津市光复精细化工研究所); 乙二胺-N-丙基硅烷(PSA)净化剂(北京振翔科技有限公司); 乙腈[色谱纯, 赛默飞世尔(中国)科技有限公司]; 分散固相萃取净化管(50 mL 离心管中装入 2 g NaCl, 2 g MgSO₄ 和 1.5 g PSA, 实验室自己装填)。

茭白、慈姑和莲藕样品: 购于本地市场。

2.2 标准溶液的配制

分别准确称取适量的矮壮素和灭蝇胺 2 种农药标准

品, 用乙腈溶解配制成浓度为 1000.0 mg/L 的标准储备溶液, 准确移取 2 种标准储备溶液, 用乙腈配制成浓度为 100.0 mg/L 的标准中间混合溶液。用乙腈逐级稀释标准中间的混合溶液, 得到 0.0025、0.005、0.01、0.05、0.1 和 0.5 mg/L 的一系列纯溶剂的标准工作溶液。

2.3 样品前处理

取新鲜的茭白、慈姑和莲藕样品的可食部分, 用组织捣碎机粉碎并充分混合均匀, 制成待分析检测的样品, 备用。

准确称取 5.00 g 待测样品于分散固相萃取净化管中(预先装有 2 g NaCl, 2 g MgSO₄, 1.5 g PSA), 加入 10.0 mL 乙腈, 轻轻振荡并分散均匀, 冷却后, 涡旋提取净化约 3 min。4000 r/min 离心 5 min。上清液用 0.22 μm 有机微孔滤膜过滤, 供 UPLC-MS/MS 仪器进行测定。

2.4 超高效液相色谱-质谱的条件

2.4.1 色谱条件

色谱柱为 ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm); 所使用的流动相 A: 乙腈, 流动相 B: 0.1%甲酸溶液。梯度洗脱的程序为: 0~0.8 min, 10%A; 0.8~2.8 min, 10%~30%A; 2.8~3.8 min, 30%~50%A; 3.8~5.8 min, 50%~70%A; 5.8~7.8 min, 70%~90%A; 7.8~9.8 min, 90%A; 9.8~10.0 min, 90%~50%A; 10.0~10.3 min, 50%~10%A; 10.3~10.8 min, 10%A; 柱温为 35 °C, 流速为 0.25 mL/min, 进样体积为 2.0 μL。

2.4.2 质谱的条件

采用电喷雾离子源正离子(electron spray ionization, ESI⁺); 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)的模式; 脱溶剂气的温度为 400 °C, 电喷雾使用的电压为 3.0 kV, 离子源温度 150 °C, 脱溶剂气体的流速为 700 L/hr。在进行本研究的检测分析过程中, 以离子对(母离子和 2 个子离子)的信息比较来进行定性分析; 以响应值最高的子离子为定量离子。矮壮素和灭蝇胺 2 种农药在多反应监测模式下的质谱参数见详见表 1。

3 结果与分析

3.1 提取溶剂和净化方法的优化

本研究提取溶剂的选择主要参考了国家标准 GB/T

20769-2008《水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》, 在综合考察矮壮素和灭蝇胺 2 种目标农药的理化性质的同时, 充分比较了样品前处理通常选择的甲醇、乙腈和乙酸乙酯等溶剂的提取效果。实验发现, 甲醇、乙腈以及乙酸乙酯对矮壮素和灭蝇胺都有一定的提取效率, 其提取回收率均大于 50%。但由于矮壮素和灭蝇胺属于极性农药, 一定程度上能溶于水, 乙腈属于极性较大分子较小的溶剂, 其提取率更高, 综合考虑本研究最终采用乙腈作为样品前处理的提取溶剂。

样品的提取和净化操作是否得当将直接影响检测数据的科学性及稳定性。本研究在盐包里装有 NaCl、MgSO₄ 和乙二胺-N-丙基硅烷(PSA), MgSO₄ 能有效去除样品中的水分, 使得目标物能被提取溶剂充分提取; PSA 能有效吸附样品中色素等干扰杂质, 从而提高方法灵敏度。将提取净化于一体, 不但能有效去除样品中色素等干扰杂质, 而且解决了水溶性较强的矮壮素和灭蝇胺 2 种目标物按常规方法前处理提取回收率偏低的问题, 且本方法的回收率和精密度都满足检测要求。

3.2 仪器条件的确定

3.2.1 质谱条件的优化

本研究采用 0.5 mg/L 的待测化合物标准溶液, 在正离子(ESI⁺)和负离子(ESI⁻)的模式下分别进行全扫描, 2 种农药均在 ESI⁺模式下具有更高的响应值, 并且确定了在 ESI⁺模式下矮壮素和灭蝇胺的母离子分别为 *m/z* 121.9, *m/z* 167.0。最终, 优化后的质谱参数详见表 1。

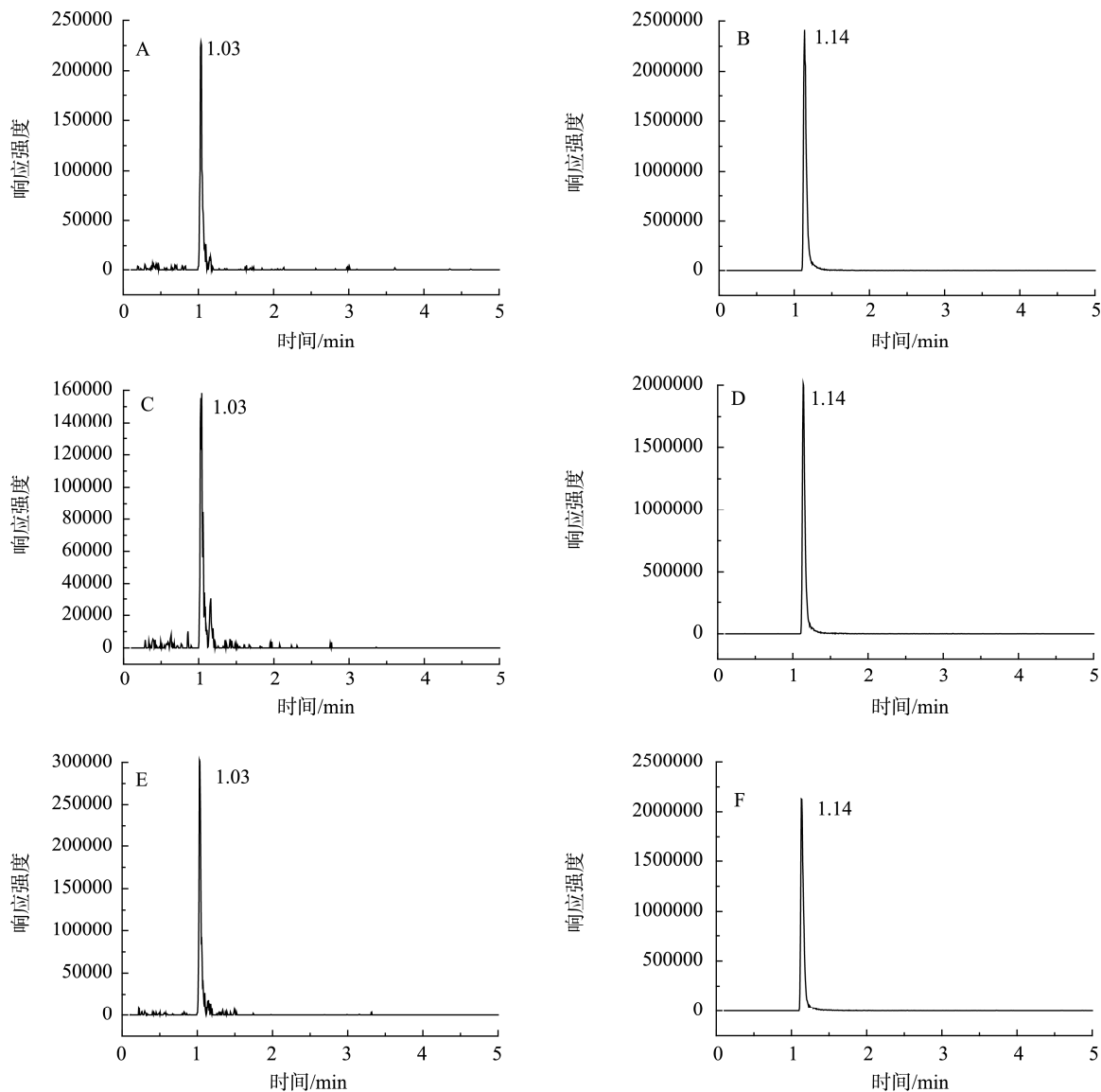
3.2.2 色谱条件的优化

本研究采用 0.1%甲酸作为分析的无机流动相, 分别对比使用甲醇和乙腈作为分析的有机流动相, 实验发现, 采用乙腈作为有机流动相时得到的峰形较好, 同时优化了流动相梯度洗脱程序, 使矮壮素和灭蝇胺 2 种待测农药的灵敏度和重现性均较好。最后, 选择使用乙腈和 0.1%甲酸作为上机测定的流动相, 在优化的色谱-质谱条件下, 于茭白、慈姑和莲藕的空白样品中进行 2 种农药加标回收实验, 定量离子的 MRM 色谱图如图 1 所示, 样品基质不干扰 2 种农药的测定。

表 1 矮壮素和灭蝇胺的质谱参数
Table 1 MS/MS parameters for the analysis of chlormequat and cyromazine

农药	保留时间/min	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	去簇电压/V	碰撞电压/V
矮壮素	1.03	121.9	57.8	35	20
			62.8*	35	18
灭蝇胺	1.14	167.0	108.1	30	19
			60.0*	30	19

注: *为定量离子。



注: (A)茭白 矮壮素加标; (B)茭白 灭蝇胺加标; (C)慈姑 矮壮素加标; (D)慈姑 灭蝇胺加标; (E)莲藕 矮壮素加标; (F)莲藕 灭蝇胺加标。

图 1 2 种农药在茭白、慈姑和莲藕空白样品基质加标(0.2 mg/kg)下的 MRM 色谱图

Fig.1 MRM chromatograms of 2 kinds of pesticide of blank samples of zizania, arrowhead and lotus root spiked at 0.2 mg/kg level

3.3 样品的基质效应考察

本研究取不含有矮壮素和灭蝇胺 2 种待测农药的茭白、慈姑和莲藕空白样品,按“2.3 节”的方法前处理后,得到空白基质提取的净化液,然后用此净化液逐级稀释待测混合标准中间溶液(100.0 mg/L),配成 0.0025、0.005、0.01、0.05、0.1 和 0.5 mg/L 的基质匹配的标准工作溶液。按优化好的实验条件上机测定,外标法绘制基质匹配标准曲线[其中,待测物浓度为横坐标(X , mg/L),对应定量离子对的峰面积为纵坐标(Y)]。样品的基质效应(ME)=基质匹配的标准曲线斜率/纯溶剂绘制的标准曲线斜率,当 ME 值越接近于 1 时,表明样品的基质效应越小,实验结果如表 2 所示。

矮壮素和灭蝇胺均存在较大的基质效应($ME < 0.6$),且在不同基质或相同基质不同的 2 种农药,基质效应均不同,这可能与样品本身的基质、待测化合物的结构性性质以及仪器分析时的离子化效果等因素有关。所以为了减小样品的基质效应,提高分析方法的准确度,本研究以空白样品提取的净化液来配制基质标准工作溶液,外标法定量。

3.4 线性范围、检出限以及定量限

本研究在优化的实验条件下分析发现,茭白、慈姑以及莲藕中的矮壮素和灭蝇胺在 0.0025~0.5 mg/L 范围内具有良好的线性关系(结果见表 2),标准曲线的相关系数 r 均大于 0.9991。以 3 倍信噪比($S/N=3$)计算求得矮壮素和灭蝇

胺在茭白、慈姑和莲藕混合基质中的检出限(limits of detection, LOD)分别为 5.0、0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 以 10 倍信噪比计算得其的定量下限(limits of quantification, LOQ)分别为 10.0、2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

3.5 回收率和精密度

取市售的未检出 2 种农药的茭白、慈姑和莲藕为空白样品做加标回收实验(低、中、高 3 个浓度水平进行添加), 本研究(直接提取净化方式)和郭平等^[17]报道的方法比较。郭平等^[18]采用液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中矮壮素、灭蝇胺等 6 种极性农药残留, 添加水平在 5~50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内, 矮壮素和灭蝇胺回收率在 72.5%~114.5%之间, 相对标准

偏差(RSD)在 4.1%~11.7%之间。本研究的加标浓度分别为 0.05、0.1、0.5 mg/kg , 在优化条件下测定, 结果见表 3。结果显示, 矮壮素和灭蝇胺在茭白、慈姑和莲藕中的平均添加回收率为 65.4%~83.6%, 相对标准偏差(RSD)为 1.1%~3.6%。结果表明, 本文新建立的方法, 其回收率和精密度均和报道的文献有可比性。

3.6 实际样品的检测

在本地农贸市场分别随机抽取了 30 份茭白、慈姑和莲藕对其的矮壮素和灭蝇胺进行检测, 其中仅有 2 份茭白样品检出矮壮素(结果为 0.305 mg/kg 、0.056 mg/kg)农药残留, 其余的样品均未检出矮壮素和灭蝇胺农药残留。

表 2 茭白、慈姑和莲藕中 2 种农药的基质效应
Table 2 Matrix effects of 2 kinds of pesticide in matrix of zizania, arrowhead and lotus root

农药	标准曲线				基质效应		
	乙腈	茭白	慈姑	莲藕	茭白	慈姑	莲藕
矮壮素	$Y=369.75X+108.55$	$Y=81.68X-182.64$	$Y=121.26X-749.85$	$Y=179.37X-353.39$	0.221	0.328	0.485
灭蝇胺	$Y=3815.85X+267.96$	$Y=1817.85X+33.66$	$Y=1510.04X+278.86$	$Y=1575.12X-22.65$	0.476	0.396	0.413

表 3 实际样品中 2 种农药残留量的回收率和精密度实验结果($n=6$)
Table 3 Spike recovery rates for chlormequat and cyromazine ($n=6$)

样品	农药	添加浓度/ (mg/kg)	回收率/%		RSD/%	
			直接提取净化法	文献 ^[18]	直接提取净化法	文献 ^[18]
茭白	矮壮素	0.05, 0.1, 0.5	67.1, 65.4, 70.6		2.0, 1.9, 1.5	
	灭蝇胺	0.05, 0.1, 0.5	76.3, 75.0, 80.4		3.6, 2.1, 1.6	
慈姑	矮壮素	0.05, 0.1, 0.5	66.7, 65.9, 73.6	72.5~114.5	1.8, 2.2, 1.3	4.1~11.7
	灭蝇胺	0.05, 0.1, 0.5	75.5, 79.5, 82.3		2.6, 1.9, 1.8	
莲藕	矮壮素	0.05, 0.1, 0.5	68.6, 70.8, 75.6		2.0, 1.3, 1.1	
	灭蝇胺	0.05, 0.1, 0.5	77.6, 80.4, 83.6		1.8, 2.1, 1.8	

4 结论

本研究采用乙腈和盐包[2 g NaCl, 2 g MgSO_4 , 1.5 g 乙二胺-N-丙基硅烷(PSA)]一步式提取净化技术, 建立了超高效液相色谱-串联质谱法同时测定茭白、慈姑和莲藕中矮壮素和灭蝇胺 2 种农药残留的分析方法。一步式提取净化是基于分散固相萃取技术建立起来的新方法, 该方法不但能除去色素等干扰杂质, 且对研究中水溶性较强的 2 种待测物均能得到充分提取, 同时样品前处理的时间耗时更短, 显著提高了检测效率, 结果显示矮壮素和灭蝇胺 2 种农药在 0.0025~0.5 mg/L 范围内具有良好的线性关系, 且相关系数均大于 0.9991。在 0.05~0.5 mg/kg 范围内, 平均添加回收率为 65.4%~83.6%, RSD 在 1.1%~3.6%之间。该方法操作简单, 稳定可靠, 能满足水生蔬菜中矮壮素和灭蝇胺残

留的检测与确证需要, 可为蔬菜中农药残留的批量快速检测方法研究提供数据参考。

参考文献

- [1] 陈卫军, 张耀海, 李云成, 等. 果蔬中常用植物生长调节剂分析方法研究进展[J]. 食品科学, 2012, 33(11): 283-289.
Chen WJ, Zhang YH, Li YC, *et al.* Research advances in analytical methods of plant growth regulators for fruits and vegetables [J]. Food Sci, 2012, 33(11): 283-289.
- [2] Luo ZL, Zhang LX, Mou Y, *et al.* Multi-residue analysis of plant growth regulators and pesticides in traditional Chinese medicines by high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. Anal Bioanal Chem, 2019, 411(11): 2447-2460.
- [3] 兰珊珊, 林涛, 林昕, 等. 矮壮素在茄子中的残留分析与膳食暴露评估 [J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(11): 4344-4350.
Lan SS, Lin T, Lin X, *et al.* Residue analysis and dietary exposure

- assessment of chlormequat chloride in eggplant [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(11): 4344–4350.
- [4] 黄何何, 吴媛, 徐敦明. 液相色谱-串联质谱法测定水果中 8 种中性农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(20): 5333–5339.
Huang HH, Wu Y, Xu DM. Determination of 8 kinds of polar pesticides residues in fruits by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(20): 5333–5339.
- [5] GB 2763-2019 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S].
GB 2763-2019 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [6] 张洪霞, 李锋格, 李学文, 等. 加速溶剂萃取-固相萃取/超高效液相色谱-串联质谱法测定育苗基质中矮壮素于助壮素[J]. *分析测试学报*, 2012, 31(5): 559–563.
Zhang HX, Li FG, Li XW, *et al.* Determination of chlormequat and mepiquat residues in seeding cultivation using accelerated solvent extraction-solid-phase extraction/ultraperformance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2012, 31(5): 559–563.
- [7] 齐娜, 陈军, 张裕平. 分子印迹固相萃取/高效液相色谱法检测黄瓜中灭蝇胺[J]. *分析测试学报*, 2012, 31(10): 1248–1253.
Qi N, Chen J, Zhang YP. Determination of cyromazine in cucumber by molecularly imprinted solid phase extraction/high performance liquid chromatography [J]. *J Instrum Anal*, 2012, 31(10): 1248–1253.
- [8] Zhang YY, Lin S, Jing P, *et al.* Determination of melamine and cyromazine in milk by high performance liquid chromatography coupled with online solid-phase extraction using a novel cation-exchange restricted access material synthesized by surface initiated atom transfer radical polymerization [J]. *J Chromatogr A*, 2014, 1337: 17–21.
- [9] Ge XS, Wu XQ, Wang JM, *et al.* Highly sensitive determination of cyromazine, melamine, and their metabolites in milk by molecularly imprinted solid-phase extraction combined with ultra-performance liquid chromatography [J]. *J Dairy Sci*, 2015, 98(4): 2161–217.
- [10] 叶倩, 黄健祥, 孙玲, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定叶类蔬菜中 5 种植物生长调节剂的残留[J]. *农药学报*, 2017, 19(5): 589–596.
Ye Q, Huang JX, Sun L, *et al.* Determination of five plant growth regulator residues in leafy vegetables by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2017, 19(5): 589–596.
- [11] 粟有志, 李芳, 沙力, 等. QuEChERS-液相色谱/串联质谱法测定果蔬及其制品中矮壮素和缩节胺残留[J]. *分析科学学报*, 2014, 30(3): 352–356.
Su YZ, Li F, Sha L, *et al.* Determination of chlormequat and mepiquat residues in vegetable and fruit foods by QuEChERS-high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *J Anal Sci*, 2014, 30(3): 352–356.
- [12] 王静静, 鹿毅, 杨涛, 等. HPLC-MS/MS 法同时测定果蔬中 6 种植物生长抑制剂残留[J]. *分析测试学报*, 2011, 30(2): 128–134.
Wang JJ, Lu Y, Yang T, *et al.* Determination of 6 plant growth retardants in fruits and vegetables by HPLC-MS/MS [J]. *J Instrum Anal*, 2011, 30(2): 128–134.
- [13] 李春梅, 金芬, 徐思远, 等. 固相萃取-液相色谱-串联质谱法检测小白鼠肌肉组织中矮壮素[J]. *分析化学*, 2012, 40(12): 1924–1928.
Li CM, Jin F, Xu SY, *et al.* Determination of chlormequat in muscles of mice by solid phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Anal Chem*, 2012, 40(12): 1924–1928.
- [14] 林涛, 陈兴连, 杨旭昆, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定马铃薯中矮壮素残留及消解动态[J]. *农药*, 2014, 53(12): 915–917.
Lin T, Chen XL, Yang XK, *et al.* Determination of chlormequat residues and degradations in potatoes using ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) [J]. *Agrochemicals*, 2014, 53(12): 915–917.
- [15] Zhu XL, Wang SH, 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.
- [16] Li M, Zhang LY, Meng ZH, *et al.* Molecularly-imprinted microspheres for selective extraction and determination of melamine in milk and feed using gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr B*, 2010, 878(25): 2333–2338.
- [17] 郭平, 万建春, 祝建新, 等. 液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 6 种极性农药残留量[J]. *化学分析计量*, 2016, 25(2): 23–26.
Guo P, Wan JC, Zhu JX, *et al.* Determination of six kinds of polar pesticide residue in vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chem Anal Mater*, 2016, 25(2): 23–26.
- [18] 崔春艳, 张红医, 吴兴强, 等. 分散固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定谷物、蔬菜、水果中 27 种新型杀虫剂[J]. *色谱*, 2017, 35(5): 487–494.
Cui CY, Zhang HY, Wu XQ, *et al.* Determination of 27 new fungicides in cereals, vegetables and fruits by dispersive solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2017, 35(5): 487–494.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



覃国新, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品和农产品质量安全检测。

E-mail: qinguoxin168@163.com



周其峰, 助理研究员, 主要研究方向为食品和农产品质量安全。

E-mail: zhouqifeng623@163.com