

超高效液相色谱-串联质谱法测定苹果中 刺糖菌素 A

刘春华^{1,2*}, 张群^{1,2}, 吴南村^{1,2}, 万瑶^{1,2}, 吴小芳^{1,2}, 黎舒怀^{1,2}, 秦安丽^{1,2}

(1. 中国热带农科院分析测试中心, 海口 571101; 2. 海南省热带果蔬产品质量安全重点实验室, 海口 571101)

摘要: **目的** 建立苹果中刺糖菌素 A 的超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)测定方法。**方法** 样品通过乙腈匀浆提取, 在电喷雾电离方式(ESI⁺)、多反应监测模式(MRM)下进行测定, 基质配标准曲线定量。**结果** 分析物在 0.005~0.50 mg/kg 范围内成线性, 相关系数 $r > 0.99$, 空白样品中分析物在 0.01、0.02、0.10 mg/kg 三个不同添加水平时, 平均回收率在 93.3%~101.7%之间, 相对标准偏差为 5.2%~7.4%, 定量限为 0.005 mg/kg。**结论** 本方法灵敏度高、准确度高, 能满足定量分析的要求。

关键词: 苹果; 刺糖菌素 A; 超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)

Determination of spinosyn A residues in apple by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

LIU Chun-Hua^{1,2*}, ZHANG Qun^{1,2}, WU Nan-Cun^{1,2}, WAN Yao^{1,2}, WU Xiao-Fang^{1,2},
LI Shu-Huai^{1,2}, QIN An-Li^{1,2}

(1. Analysis and Testing Center, CATAS, Haikou 571101, China; 2. Hainan Provincial Key Laboratory of Quality and Safety for Tropical Fruits and Vegetables, Haikou 571101, China)

ABSTRACT: Objective An ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry(UPLC-MS/MS) was established for the simultaneous determination the residues of spinosyn A pesticide in apple. **Methods** The samples were extracted by ultrasonic extraction with acetonitrile. The analysis was detected by UPLC-MS/MS under positive electrospray ionization (ESI⁺) and multiple reaction monitoring (MRM) mode. The matrix-matched external standard calibration curves were used for the quantitative analysis. **Results** Under the optimum conditions, the method showed a good linearity in the range of 0.005~0.50 mg/L with correlation coefficient over 0.99. The limits of quantitation (LOQ) for the pesticide residue were 0.005 mg/kg. The average recoveries of pesticides residues were 93.3%~101.7% at the spiked levels of 0.01, 0.02 mg/kg and 0.10 mg/kg with relative standard deviation (RSDs) of 5.2%~7.4%. **Conclusion** The method is sensitive and accurate and it is suitable for simultaneous quantitative determination of spinosyn A pesticides in apple.

KEY WORDS: apple; spinosyn A; ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry

刺糖菌素^[1-5]是由土壤放线菌多刺糖多孢菌 (*Saccharopolyspora spinosa*)产生的次级代谢产物, 其主要活性成分为刺糖菌素 A 组分(spinosyn A)和刺糖菌素 D 组分 (spinosyn D), 其中刺糖菌素 A 组分约

*通讯作者: 刘春华, 助理研究员, 主要研究方向为农产品质量安全与检测。E-mail: chunhualiu111@126.com

*Corresponding author: LIU Chun-Hua, Research Associate, Analysis and Testing Center, CATAS & Hainan Provincial Key Laboratory of Quality and Safety for Tropical Fruits and Vegetables, No.4, Xueyuan Road, Haikou 571101, China. E-mail: chunhualiu111@126.com

占 85%~90%, 刺糖菌素 D 组分约占 10%~15%, 由美国陶氏益农公司(Dow Agrosciences Company)生产, 是一种具有触杀及摄食毒性的广谱、内吸杀菌剂和杀虫剂, 具有预防、治疗、铲除三重功效。使用后促进植物的生长, 保持叶色翠绿, 并使果面光洁亮丽, 果实饱满, 增加甜度, 卖价高。在果树上使用较广泛。目前, 关于刺糖菌素的检测方法主要有生物法^[6]、液相色谱法^[6-16]、液相色谱-串联质谱法^[17-22]。生物测定法^[6]报道较少, 比较常见的报道是液相色谱法^[6-16]。液相色谱法快速、准确、重复性好, 使用一直比较广泛。但是有些样品的成分比较复杂, 如果在预处理中不能较好的净化, 用液相色谱进行定量和定性分析就会存在一定问题。相对于传统的液相色谱法, 超高效液相色谱具有分析速度快和灵敏度高优点, 将超高效液相色谱与质谱, 尤其是串联质谱结合, 更能显现色谱与质谱的优势。Schwedler 等^[21]采用 LC-MS 方法对动物饲料及环境中刺糖菌素进行了分析; Benincasa 等^[22]采用 LC-MS/MS 对橄榄油中刺糖菌素进行了分析。而采用液相色谱-串联质谱对于苹果中刺糖菌素进行测定的方法还未见报道。由于饲料和橄榄油基质和苹果基质存在较大差异, 前处理方法不适合苹果基质的处理, 苹果是人们食用较多的一种水果, 苹果中刺糖菌素测定方法的研究对于保障人们的身体健康具有重要意义。鉴于刺糖菌素 A 约占总组分的 85%~90%, 所以本研究主要针对刺糖菌素 A 进行了研究。采用乙腈提取, 氨基固相萃取小柱净化后, 用 UPLC-MS/MS 进行分析, 操作简捷, 试剂消耗少, 提取效率高, 在 5 min 内即可完成苹果中刺糖菌素 A 农药残留的定性定量检测。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

Waters UPLC/Quattro Premier 超高效液相色谱-

串联质谱仪(UPLC-MS/MS)(美国 Waters 公司); 高速匀浆机(T25 basic, 广州仪科实验技术有限公司); 旋转蒸发器(RE52CS-1, 上海亚荣生化仪器厂); 电子顶载天平(EB-280-12, 日本岛津公司); 旋涡混合器(QL-901, 江苏海门其林医用仪器厂); Milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司)。

乙腈、甲醇(HPLC 级, 美国 Fisher); C₁₈ 色谱柱(美国 Waters 公司); 乙酸铵、氯化钠(分析纯, 广州试剂公司); 实验室用水均为超纯水。标准物质刺糖菌素 A 纯度 99%(天津农业部环境质量监督检验测试中心); 0.22 μm 有机系滤膜(天津美瑞泰克公司); 氨基固相萃取小柱(CNWBOND 500 mg, 6 mL, 上海安普科学仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 超高效液相色谱条件

Waters ACQUITY_ UPLC™ BEH C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm *i.d.*, 1.7 μm), 柱温: 35 °C, 进样量: 5 μL; 流动相及流速见表 1。

1.2.2 质谱条件

离子源: 电喷雾电离(ESI⁺); 毛细管电压: 2.8 kV; 离子源温度: 110 °C; 脱溶剂气温度: 350 °C; 脱溶剂气流量: 900 L/h; 锥孔气流量: 50 L/h; 碰撞气流量: 0.21 mL/min; 刺糖菌素 A 农药的质谱采集参数见表 2。

1.2.3 样品处理

称取样品 25 g (精确至 0.01 g) 于 150 mL 烧杯中, 加入 50.0 mL 乙腈, 在匀浆机中高速匀浆 2 min 后用滤纸过滤, 滤液收集到装有 5~7 g 氯化钠的 100 mL 具塞量筒中, 收集全部滤液, 盖上塞子, 剧烈震荡 2 min, 静置 30 min, 使乙腈相和水相分层。从 100 mL 具塞量筒中准确吸取 10.00 mL 乙腈溶液于 50 mL 圆底烧瓶中, 35 °C 水浴真空旋转蒸发近干, 加入 5.0 mL 甲醇-二氯甲烷 (1:19, *v:v*) 溶解残渣, 待净化。

表 1 UPLC 流动相梯度洗脱
Table 1 UPLC gradient elution condition

时间(min)	流速(mL/min)	A(甲醇):B(1.0 mmol 乙酸铵溶液)
0.00	0.25	10:90
1.00	0.25	10:90
3.00	0.25	30:70
4.00	0.25	10:90
5.00	0.25	10:90

表 2 质谱参数
Table 2 Parameters of mass spectrometry

农药名称	电离方式	保留时间(min)	母离子(m/z)	锥孔电压(V)	子离子(m/z)	碰撞能量(V)
刺糖菌素 A	ESI ⁺	2.85	733.1	60	733.1>143.5 [*] , 733.1>98.6	35, 33

将氨基柱用 5.0 mL 甲醇-二氯甲烷 (1:19, v:v) 预洗条件化, 当溶剂液面接近柱吸附层表面时, 立即加入上述待净化溶液, 用 50 mL 圆底烧瓶收集洗脱液, 再用 5.0 mL 甲醇-二氯甲烷(1:19, v:v)洗圆底烧瓶后过柱, 重复两次。35 °C 水浴真空旋转蒸发至干, 用甲醇定容至 5.00 mL, 过 0.22 μm 滤膜, 上机。

1.2.4 标准溶液配制与标准曲线

准确吸取适量标准物质(精确至 0.01 mL), 用甲醇配制成浓度为 100 mg/L 的标准储备液, -18 °C 冷冻避光保存。准确移取适量的标准物质, 将其分别配制成 10.00、1.00、0.10 mg/L 标准中间溶液, 待用, -18 °C 冷冻避光保存。

用处理好的空白样品基质, 配制成最终定容浓度为 0.005、0.01、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50 mg/L 的基质标准上机液。

1.2.5 添加回收率与精密度测定

称取经测定不含刺糖菌素 A 农药残留的 3 组空白苹果样品, 在 3 组 5 个空白样品中添加 0.01、0.02、0.10 mg/kg 三个不同水平, 按照上述提取和色谱操作条件进行分析, 计算添加回收率和相对标准偏差。

2 结果与分析

2.1 液相色谱条件优化

采用梯度洗脱方法进行分析。采用梯度洗脱的方法不仅可以降低基质中的杂质干扰, 而且能够提高分离效果。通过比较甲醇-超纯水、乙腈-超纯水、甲醇-1 mmol/L 乙酸铵和乙腈-1 mmol/L 乙酸铵等不同的流动相, 发现以甲醇-1 mmol/L 乙酸铵为流动相进行梯度洗脱时, 响应最高, 因此选用甲醇-1 mmol/L 乙酸铵作为流动相, 详见表 1。

2.2 质谱条件优化

在 ESI⁺模式电离下, 对刺糖菌素 A 农药的质谱条件进行了优化, 分别采用全扫描和子离子扫描方式优化, 得到了母离子、子离子及各自锥孔电压和碰撞能量, 选择分子离子峰[M+H]⁺作为母离子进行二级质谱分析, 以响应值最大的碎片离子(子离子)为定

量离子, 次级响应离子为定性离子, 从而得到最优的质谱条件(表 2)。图 1 为 MRM 模式下刺糖菌素 A 农药的定量离子对的单通道扫描质谱图, 从图 1 可以看到, 刺糖菌素 A 的峰形尖锐、灵敏度高, 准确性强。运行过程中采用柱后阀切换模式进样进行质谱分析, 有助于降低对离子源的污染。

2.3 样品处理净化条件优化

2.3.1 提取剂优化

刺糖菌素 A 为浅灰色固体结晶, 在水中溶解度很低, 易溶于有机溶剂, 例如甲醇、乙醇、乙腈、丙酮等。我们选择了丙酮、甲醇和乙腈三种溶液作为提取剂, 在添加水平为 0.02 mg/kg 时的结果表明: 丙酮经提取, 会和水互溶, 虽然添加氯化钠后会分层, 但是还会有一部分丙酮溶解在水中, 回收率为 126%, 造成计算结果偏高; 甲醇的提取范围比较广, 很多杂质都会被甲醇提取出来, 对目标物分析会造成一定干扰, 回收率为 79.2%; 而采用乙腈提取, 回收率为 94.0%, 提取率很高, 完全满足实验的要求, 因此本方法选择乙腈作为提取剂。

2.3.2 固相萃取小柱优化

苹果样品中含有较多的糖分和有机酸, 会对目标物的检测产生干扰, 因此需要采用固相萃取柱净化。在添加水平为 0.02 mg/kg 时的结果表明: C₁₈ 固相萃取小柱回收率为 80.6%; HLB 固相萃取小柱回收率为 75.3%; 氨基固相萃取小柱回收率为 92.6%。通过比较 C₁₈、HLB 和氨基三种固相萃取小柱发现, 氨基固相萃取小柱的净化效果和回收率更好一些, 因此我们选择了氨基固相萃取小柱作为净化小柱。

2.4 线性方程、定量限、回收率和精密度

2.4.1 线性方程

以目标组分的峰面积 Y 对相应的浓度 X 绘制标准曲线, 对测定结果进行线性相关分析。结果表明, 在 0.005~0.50 mg/kg 范围内线性关系良好(表 3)。

2.4.2 定量限

定量限($S/N=10$)是指可以进行准确定性和定量测定的最低水平, 在该水平下得到的准确度应满足

以下要求:在添加水平 0.001 mg/kg 时, 回收率满足 50%~120%, 相对标准偏差 35%; 在添加水平 > 0.001 0.01 mg/kg 时, 回收率满足 60%~120%, 相对标准偏差 30%; 在添加水平 > 0.01 0.1 mg/kg 时, 回收率满足 70%~120%, 相对标准偏差 20%; 在添加水平 > 0.1 1 mg/kg 时, 回收率满足 70%~110%, 相对标准偏差 15%; 在添加水平 > 1 mg/kg 时, 回收率满足 70%~110%, 相对标准偏差 10%^[23]。做回收率添加实验时, 使用新鲜的食物, 均一化并称量后添加农药。添加的农药标准溶液总体积应不大于 2 mL。农药等添加后, 充分混合, 放置 30 min 后再进行提取操作。检

测时间需要数日时, 将均一化的样品冷冻保存, 避免多次冻结以及融解, 检测实施日当日制作添加样品。

根据 3 倍信噪比($S/N=3$)计算苹果中刺糖菌素 A 农药的检出限(LOD)为 0.0006 mg/kg, 根据 10 倍信噪比确定的定量限(LOQ)为 0.002 mg/kg, 为配合实际样品和定量准确, 本实验从 0.002 mg/kg 水平开始添加, 通过添加回收率试验和准确定量的要求, 发现在 0.005 mg/kg 添加水平时, 回收率和准确度符合定量限的要求, 因此, 苹果中刺糖菌素 A 农药的定量限通过实际添加回收率试验最终确定为 0.005 mg/kg, 详见表 4。

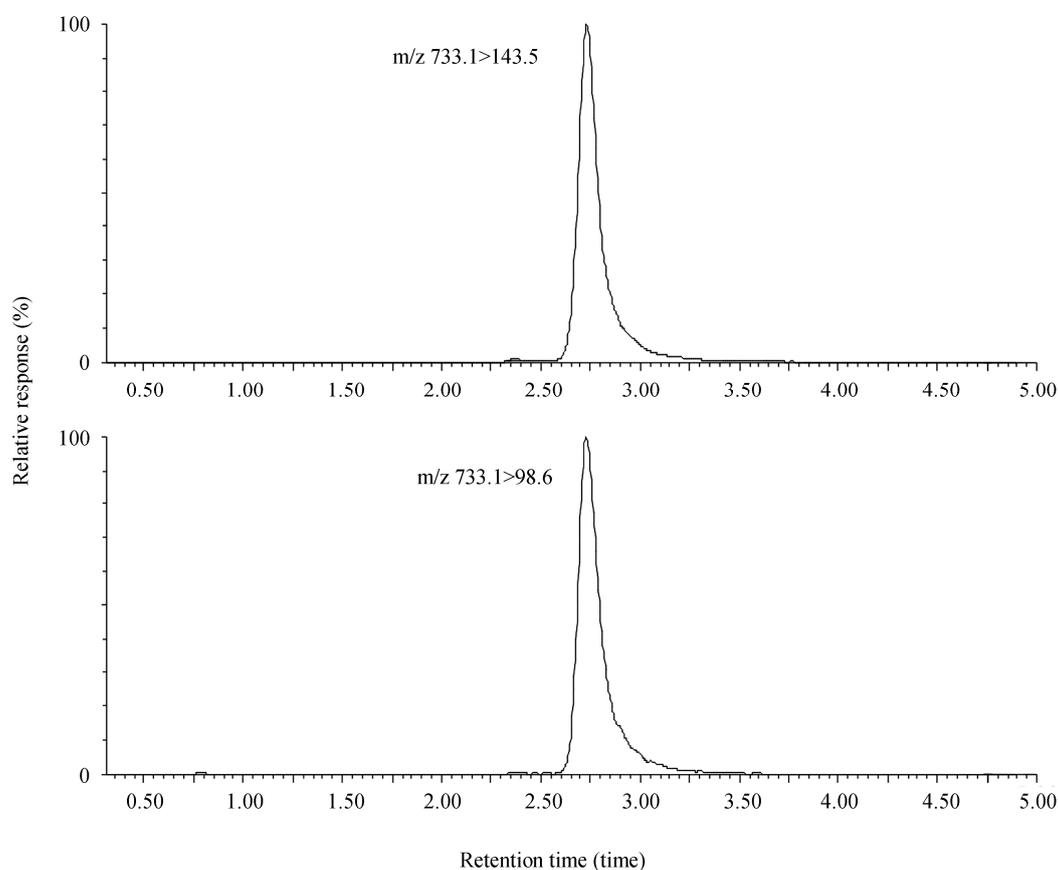


图 1 刺糖菌素 A 农药标准的提取离子色谱图

Fig. 1 Ion chromatograph of spinosyn A

表 3 刺糖菌素 A 农药的线性方程及线性相关系数

Table 3 Linear equation and correction coefficient of spinosyn A

农药	线性范围(mg/kg)	线性方程	线性系数 r
刺糖菌素 A	0.005~0.50	$Y=7.16303 \times 10^5 X + 1333.86$	0.9968

表 4 刺糖菌素 A 农药的定量限测定结果($n=5$)Table 4 LOQ of spinosyn A in apple ($n=5$)

农药名称	添加浓度/mg/kg	回收率(%)	RSD(%)	定量限(mg/kg)
刺糖菌素 A	0.002	18.2(不满足 60~120)	13.5(20)	0.002 (不满足)
刺糖菌素 A	0.003	20.6(不满足 60~120)	11.0(20)	0.003 (不满足)
刺糖菌素 A	0.004	58.1(不满足 60~120)	6.2(20)	0.003 (不满足)
刺糖菌素 A	0.005	76.0(满足 60~120)	7.9(20)	0.005 (满足)

表 5 刺糖菌素 A 农药的回收率及精密度测定结果($n=5$)Table 5 Recoveries and precision of spinosyn A in apple ($n=5$)

农药名称	定量限 (mg/kg)	添加水平 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)
刺糖菌素 A	0.005	0.01	101.7	7.4
		0.02	93.3	5.5
		0.10	93.3	5.2

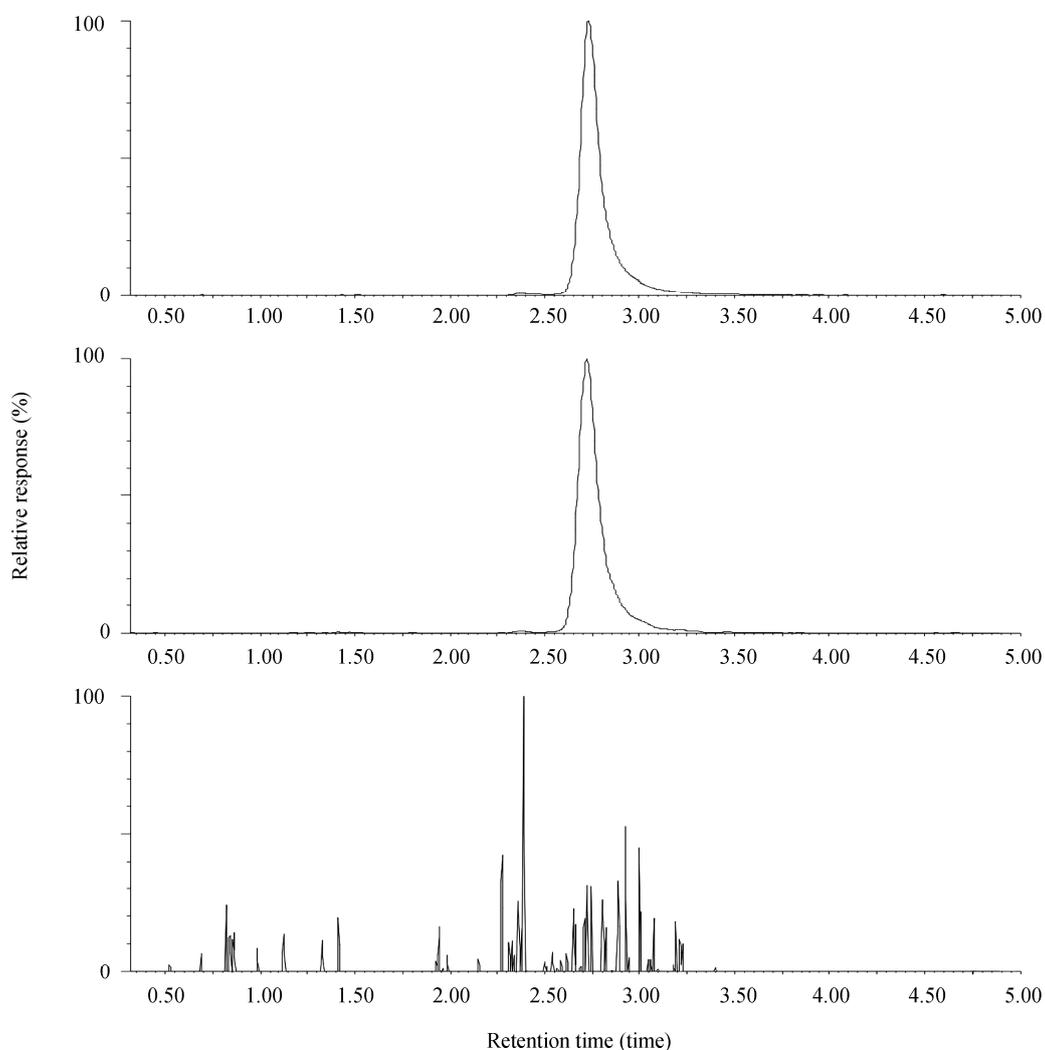


图 2 刺糖菌素 A 农药标准(上)、加标样品(中)、空白样品(下)的总离子流谱图

Fig. 2 Total ion chromatogram of standard (upper); spiked sample(middle); blank sample(down)

2.4.3 回收率和精密度

方法的准确度是指所得结果与真实值的符合程度, 农药残留检测方法的准确度一般用回收率进行评价。重复性一般做三个水平的试验, 每个水平重复次数不少于 5 次。因此, 在 3 组 5 个空白样品中添加 0.01、0.02、0.10 mg/kg 三个不同水平, 按照上述提取、色谱操作条件进行分析测定, 计算回收率和精密度。结果表明, 刺糖菌素 A 农药残留的平均回收率范围为 93.3%~101.7%; 5 次平行测定的相对标准偏差范围为 5.2%~7.4%, 均满足定量分析要求, 结果见表 5。

2.4.4 实际样品检测

应用本方法对 5 份采集于超市中的苹果样品进行测定, 均未检出刺糖菌素 A 农药残留, 检测样品谱图情况见图 2。下一步将扩大样品范围, 摸清我国目前苹果中刺糖菌素 A 农药的使用情况。

3 结 论

本实验建立了苹果中刺糖菌素 A 农药残留量的 UPLC-MS/MS 分析检测方法。该方法简单、快捷、灵敏度高、准确性强, 是苹果中刺糖菌素 A 农药残留检测比较理想的方法。

参考文献

- [1] 杜顺堂, 朱明军, 梁世中. 生物农药多杀菌素的研究进展[J]. 农药, 2005, 44(10): 441-445, 451.
Du ST, Zhu MJ, Liang SZ. Research Progress on the Biopesticide Spinosad [J]. Chin J Pestic, 2005, 44(10): 441-445, 451.
- [2] 陈小龙, 郑裕国, 沈寅初. 农用抗生素刺糖菌素(Spinosads)的研究进展[J]. 农药, 2002, 41(1): 4-7.
Chen XL, Zheng YG, Shen YC. New Agroantibiotics-Spinosads [J]. Pesticides, 2002, 41(1): 4-7.
- [3] 李荣贵, 王普, 梅建凤, 等. 新型生物杀虫剂-刺糖菌素[J]. 微生物学通报, 2003, 30(1): 77-81.
Li RG, Wang P, Mei JF, et al. A New Type of Biopesticide-Spinosyn [J]. Microbiology, 2003, 30(1): 77-81.
- [4] 蔡恒, 王燕, 万红贵, 等. 刺糖多孢菌生产多杀菌素的研究进展[J]. 中国生物工程杂志, 2011, 31(2): 124-129.
Cai H, Wang Y, Wan HG, et al. Research Progress of Spinosad Produced by *Saccharopolyspora Spinosa* [J]. China Biotechnol, 2011, 31(2): 124-129.
- [5] 陈建明, 左景行, 俞晓平, 等. 新型微生物杀虫剂-Spinosads(多杀菌素)的毒理学研究进展[J]. 浙江农业学报, 2006, 18(5): 401-406.
Chen JM, Zuo JX, Yu XP, et al. Advances in Toxicological Research of Newly-typed Microbiological Insecticide, Spinosad [J]. Acta Agric Zhejiangensis, 2006, 18(5): 401-406.
- [6] Young DL, Mihaliak CA, West SD, et al. Determination of Spinosad and Its Metabolites in Food and Environmental Matrices. 3. Immunoassay Methods [J]. Agric Food Chem, 2000, 48(11): 5146-5153.
- [7] 易勇, 夏立秋, 丁学知, 等. 高效液相色谱法测定刺糖多孢菌发酵液多杀菌素含量[J]. 湖南师范大学自然科学学报 2008, 31(4): 81-85.
Yi Y, Xia LQ, Ding XZ, et al. Determination of Spinosad from *Saccharopolyspora Spinosa* Fermentation Solution by HPLC [J]. J Nat Sci Hunan Normal Univ, 2008, 31(4): 81-85.
- [8] 陈子雷, 杨国生, 王文博, 等. 棉花植株中多杀菌素及其代谢物残留量的检测[J]. 化学分析计量, 2006, 15(6): 45-47.
Chen ZL, Yang GS, Wang WB, et al. Determination of Spinosyns and Its Metabolites in Cotton Plant [J]. Chin J Anal Lab, 2006, 15(6): 45-47.
- [9] 熊捷, 李能威, 叶君, 等. 多杀菌素的高效液相色谱测定[J]. 现代食品科技, 2009, 25(6): 704-706.
Xiong J, Li NW, Ye J, et al. Determination of Spinosad with High-Performance Liquid Chromatography [J]. Mod Food Sci Technol, 2009, 25(6): 704-706.
- [10] 张苑, 金志华, 林建平, 等. 多杀菌素的高效液相色谱测定[J]. 农药, 2003, 42(10): 27-28.
Zhang Y, Jin ZH, Lin JP, et al. Determination of Spinosyns by HPLC [J]. Chin J Pestic, 2003, 42(10): 27-28.
- [11] 聂果, 王广成, 张忠明, 等. 多杀菌素高效液相色谱分析[J]. 农药科学与管理, 2003, 24(8): 6-8.
Nie G, Wang GC, Zhang ZM, et al. Quantitative Analysis of Spinosad by HPLC [J]. Pestic Sci Admin, 2003, 24(8): 6-8.
- [12] 李增梅, 王文丽, 吴慧明, 等. 高效液相色谱法检测菜蛾幼虫体内多杀菌素残留[J]. 昆虫学报, 2006, 49(1): 137-141.
Li ZM, Wang WL, Wu HM, et al. Detection and Analysis of Spinosad Residue in the Body Fluid of *Cotesia plutellae* Larvae with HPLC [J]. Acta Entomol Sin, 2006, 49(1): 137-141.
- [13] 许爽, 杨仁斌, 谢莉, 等. 多杀菌素在甘蓝环境中的残留分析方法[J]. 农药, 2012, 51(3): 204-205, 212.
Xu S, Yang RB, Xie L, et al. Residue Analysis of Spinosad Benzoate in Cabbage Field [J]. Agrochemicals, 2012, 51(3): 204-205, 212.
- [14] 朱明军, 胡飞. 刺糖菌素 HPLC 快速检测方法的建立[J]. 食品与发酵工业, 2009, 35(5): 153-156, 159.
Zhu MJ, Hu F. Establishment of the Analyzing Method of Spinosad by HPLC [J]. Food Ferment Ind, 2009, 35(5): 153-156, 159.
- [15] 吴春先, 聂果, 王广成, 等. 高效液相色谱法测定水中多杀菌素

- 的残留量[J]. 农药, 2006, 45(3): 191-193.
- Wu CX, Nie G, Wang GC, *et al.* Determination of Spinosad Residues in Water by HPLC [J]. *Agrochemicals*, 2006, 45(3): 191-193.
- [16] Wets SA, Yeh LT, Turner LG. Determination of Spinosad and Its Metabolites in Food and Environmental Matrices. 1. High-Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection [J]. *J Agric Food Chem*, 2000, 48(11): 5131-5137.
- [17] 张缙, 杨黎忠, 林立毅, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定食品中多杀菌素 A 和 D 的残留量[J]. 色谱, 2011, 29(7): 637-642.
- Zhang J, Yang LZ, Lin LY, *et al.* Determination of Spinosyns A and D Residues in Food by High Performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2011, 29(7): 637-642.
- [18] 李文明, 乔成奎, 陈晓旭, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定水稻中多杀霉素的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2012, 14(3): 298-304.
- Li WM, Qiao CK, Chen XX, *et al.* Study on Decline and Residue of Spinosad in Paddy Using High Performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2012, 14(3): 298-304.
- [19] 孙敏, 曹赵云, 刘慧, 等. PSA 分散固相萃取和高效液相色谱-质谱法测定蔬菜中多杀菌素的残留量[J]. 化学分析计量, 2010, 29(8): 70-73.
- Sun M, Cao ZY, Liu H, *et al.* Determination of Spinosad in Vegetables by PSA Dispersive Solid Phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry [J]. *Chin J Anal Lab*, 2010, 29(8): 70-73.
- [20] 王凯, 李建中, 宋祥梅, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定多杀菌素在甘蓝和土壤中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2012, 14(4): 435-439.
- Wang K, Li JZ, Song XM, *et al.* Residue and Decline of Spinosad in Cabbage and Soil by High-Performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2012, 14(4): 435-439.
- [21] Schwedler DA, Thomas AD, Yeh LT, *et al.* Determination of Spinosad and Its Metabolites in Food and Environmental Matrices. 2. Liquid Chromatography-Mass Spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2000, 48(11): 5138-5145.
- [22] Benincasa C, Perri E, Iannotta N, *et al.* Mass Spectrometric Techniques for the Analysis of Olive Oils [J]. *Food Chem*, 2011, 125(888): 1116-1120.
- [23] NY/T 788-2004 农药残留试验准则 [S].
NY/T 788-2004 Guideline on Pesticide Residue Trials [S].

(责任编辑: 赵静)

作者简介



刘春华, 助理研究员, 主要研究方向为农产品质量安全与检测。
E-mail: chunhualiu111@126.com