

超高效液相色谱-电喷雾串联四极杆质谱法检测 芦笋中 20 种氨基甲酸酯类农药残留

赵晓琳¹, 霍乃蕊^{1*}, 花锦², 宋欢²

(1. 山西农业大学, 太谷 030800; 2. 山西出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 太原 030024)

摘要: **目的** 建立芦笋及其罐头制品中 20 种氨基甲酸酯类农药残留的定性定量分析方法。**方法** 采用改进的 QuEChERS 法提取和净化, 利用超高效液相色谱-电喷雾串联四极杆质谱仪, 在多反应监测正离子扫描模式下对样品进行添加回收率试验。**结果** 分别对绿芦笋、白芦笋、绿芦笋罐头、白芦笋罐头 4 种空白基质添加 0.005~0.050 mg/kg 农药样品进行回收率试验, 回收率为 62.44%~85.99%, 定量限均为 0.005 mg/kg, RSD 均小于 9%。**结论** 该方法简单快速, 灵敏度高, 能够同时满足芦笋及其罐头制品中 20 种氨基甲酸酯类农药残留的检测要求。

关键词: 超高效液相色谱-电喷雾串联四极杆质谱法; 氨基甲酸酯类; 农药; 芦笋制品

Detection of 20 carbamate pesticides in asparagus by ultra performance liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry-mass spectrometry

ZHAO Xiao-Lin¹, HUO Nai-Rui^{1*}, HUA Jin², SONG Huan²

(1. Shanxi Agricultural University, Taigu 030800, China; 2. Shanxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Taiyuan 030024, China)

ABSTRACT: Objective To establish an ultra performance liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry-mass spectrometry method for detecting of 20 kinds of carbamate pesticides in asparagus and asparagus products. **Methods** Samples were extracted by modified QuEChERS method, and the mode of multi-reaction monitoring positive ion scanning was applied for analysis by ultra high performance liquid chromatography-electrospray tandem quadrupole mass spectrometer. **Results** The blank matrixes (green asparagus, white asparagus, canned white asparagus, canned white asparagus) were added 0.005~0.050 mg/kg carbamate pesticides separately and recovery tests were performed. Results demonstrated that the recovery rates were in the range of 62.44%~85.99% and the limits of quantification were 0.005 mg/kg for all the 20 carbamate pesticides tested with the relative standard deviations (RSDs) below 9%. **Conclusion** The method, not only simple and fast but also high sensitive, can satisfy the international detection requirement for 20 carbamate pesticides residue in asparagus product simultaneously.

KEY WORDS: ultra performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem quadrupole mass spectrometry; carbamates; pesticides; asparagus products

基金项目: 山西省科技攻关项目(20120313030-6)

Fund: Supported by Shanxi Science and Technology Key Project (20120313030-6)

*通讯作者: 霍乃蕊, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向: 食品安全。E-mail: tgnrhuo@163.com

*Corresponding author: HUO Nai-Rui, Professor, Shanxi Agricultural University, Taigu 030800, China. E-mail: tgnrhuo@163.com

1 引言

芦笋, 又名石刁柏, 质地细嫩脆爽, 风味清香独特, 富含各种营养物质, 具有调节代谢、提高免疫力、抗衰老、抗癌变、降血脂、促进胎儿大脑发育和护肝减肥等功效^[1,2]。《神农本草经》将其列为“上品之上”^[3], 是世界“十大名菜”之一。

氨基甲酸酯类农药(N-methylcarbamates, NMCs)是一种高效广谱杀虫剂, 具有杀虫效果显著、代谢迅速等优点, 在农业生产中广泛应用^[4]。此类农药在芦笋种植过程中亦有应用, 违规使用往往导致残留超标, 严重影响我国芦笋及其制品的出口。目前, 不同基质中氨基甲酸酯类农药的检测已有很多报道^[5-9], 但芦笋中此类农药残留的检测鲜有报道。目前, 日本和欧盟对芦笋及芦笋制品中氨基甲酸酯类农药限量要求均为 0.01~15.00 mg/kg, 我国对芦笋及芦笋制品中此类农药限量尚未出台。所以, 芦笋及其制品中多种氨基甲酸酯类农药残留的定性定量检测方法的建立具有十分重要的意义。

QuEChERS 法(quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe)是 Anastassiadas 等于 2003 年提出的一种新型样品前处理净化新方法^[10], 它融合了固相萃取技术和分散固相萃取技术^[11], 短短十余年, 不仅广泛应用于各种食品检测^[12-15], 还应用于环境质量监控^[16-18]和医学^[19-21]等多个学科领域。

本研究采用 QuEChERS 法对样品进行前处理, 利用超高效液相色谱-电喷雾串联四极杆质谱仪(ultra performance liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry-mass spectrometry, UPLC-ESI-MS/MS), 在多反应监测(multi-reaction monitoring, MRM)模式下, 对芦笋及其罐头制品中 20 种氨基甲酸酯类农药残留进行同时检测研究, 建立定性定量分析方法。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

ACQUITY Ultra Performance LCTM 超高效液相色谱仪(美国, Waters 公司), Quattro Premie 串联四极杆质谱仪(美国, Waters 公司), 涡旋混合器 Maxi Mix II(美国, ThermoFisher 公司), 超声波 Ultra turrax IKA T₁₈(德国, IKA 公司)。

乙腈(美国, Fisher 公司)、甲醇(美国, Fisher 公司)、无水硫酸钠(天津市化学试剂厂)为分析纯, 实验用水均为蒸馏水。20 种氨基甲酸酯类农药购买于德国 Dr.Ehrenstorfer 公司。十八烷基三甲氧基硅烷(C₁₈)和 N-丙基乙二胺(PSA)购于天津博纳艾杰尔公司。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理

选取具有代表性的 4 种不同的芦笋样品(新鲜绿芦笋、新鲜白芦笋、白芦笋罐头、绿芦笋罐头), 粉碎成浆, 制备约 500 g。准确称取 5 g (精确至 0.01 g), 置于 50 mL 具塞离心管中, 加入少许氯化钠, 再加入 10 mL 乙腈溶液, 涡旋混匀。超声提取 15 min, 以 4000 r/min 离心 10 min, 取上清液备用。

另取 1 支 10 mL 试管, 分别加入 25 mg C₁₈ 和 25 mg 乙二胺-N-丙基硅烷(primary secondary amine, PSA), 加入 5 mL 上述离心管中的上清液, 涡旋混合 2 min, 静置, 用 0.22 μm 滤膜过滤至进样瓶中, 上机测定。

2.2.2 色谱条件

色谱柱: C₁₈ 柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm); 柱温: 35 °C; 流速: 0.3 mL/min; 进样量: 10 μL; 流动相: 0.1% 甲酸和乙腈, 梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序
Table 1 Gradient elution program

时间(min)	0.1%甲酸(%)	乙腈(%)
0.00	99	1
2.00	30	70
3.00	20	80
6.00	20	80
6.10	99	1
7.00	99	1

2.2.3 质谱条件

电离方式: 电喷雾电离(electrospray ionization, ESI⁺); 扫描方式: 正离子扫描; 离子源温度 110 °C; 脱溶剂气温度 380 °C; 锥孔气流: 氮气, 流速 50 L/h; 去溶剂气流: 氮气, 流速 600 L/h; 碰撞气: 氩气, 碰撞气压 3.50×10⁻³ MPa; 检测方式, 多反应监测(MRM), 条件参见表 2。

表2 20种农药残留的多反应监测条件
Table 2 MRM parameters for the determination of 20 carbamate pesticide residues

序号	中文名称	母离子(m/z)	子离子(m/z)	锥孔电压(V)	碰撞能量(eV)
1	抗蚜威	239.35	72.34	32	20
			182.40		16
2	茚虫威	528.35	150.26	32	24
			249.35		16
3	涕灭威	190.90	89.1	16	16
			116.1		6
4	硫双威	355.22	88.18	18	20
			108.16		22
5	异丙威	194.29	95.72	22	14
			137.31		10
6	甲萘威	202.29	145.31	20	8
			127.29		28
7	灭多威	163.29	88.25	16	8
			106.27		10
8	残杀威	210.35	111.28	18	14
			168.34		10
9	克百威	222.29	165.29	22	12
			123.26		20
10	苯硫威	254.4	72.0	20	18
			160.1		8
11	丙硫克百威	411.1	102.0	25	28
			195.2		22
12	丁硫克百威	381.41	118.31	28	20
			160.34		14
13	3-OH 克百威	238.3	163.2	25	18
			181.0		10
14	味线威	383.1	195.0	30	18
			252.0		15
15	灭虫威	226.3	121.0	20	17
			169.1		9
16	杀线威	220.3	71.8	18	15
			89.7		1
17	涕灭威亚砷	207.2	88.8	18	15
			132.0		6
18	涕灭氧威	240.3	85.8	15	19
			223.0		7
19	乙硫苯威	226.3	106.8	18	18
			164.1		6
20	仲丁威	208.4	94.9	20	15
			151.9		8

3 结果分析与讨论

3.1 分析条件的优化

3.1.1 前处理条件的优化

本研究选择了 QuEChERS 净化方法, 考虑乙腈与反相色谱系统兼容效果最佳, 且对 20 种氨基甲酸酯类农药均能得到较好的回收率, 因此选择乙腈作为提取溶剂。

采用四种净化组合(25 mg PSA, 25 mg C₁₈, 25 mg C₁₈+225 mg PSA, 25 mg C₁₈+25 mg PSA+25 mg GCB)分别对绿芦笋和绿芦笋罐头进行净化比较, 结果如图 1、图 2 所示, PSA 对基质中的有机酸、色素、维生素和糖类等能有效去除, 而 C₁₈ 和石墨炭黑(graphitized carbon blacks, GCB)对维生素、色素、甾醇去除能力较好^[12]。PSA+C₁₈ 和 PSA+C₁₈+GCB 两种组合净化效果最佳, 且净化效率相近, 但在多农药残留分析中, 一般不使用 GCB, 因为 GCB 对含有平面芳香环和具有一定对称性的农药具有强烈的保留作用^[22], 所以本方法最终选择了 PSA+C₁₈ 作为固相分散净化的主体。

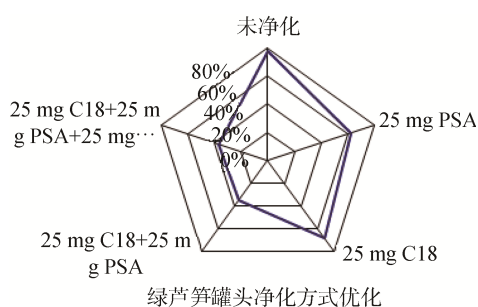


图 1 绿芦笋罐头不同净化方式比较图

Fig.1 Comparison of different methods for purification of canned green asparagus

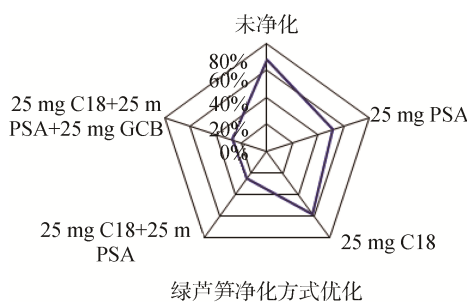


图 2 绿芦笋不同净化方式比较图

Fig.2 Comparison of different methods for purification of green asparagus

3.1.2 质谱条件的优化

采用自动进样, 在正离子模式下进行条件优化。

以选择每个农药适当的分子离子峰以及其锥孔电压, 然后再对每个农药进行碎片选择, 并对每个碎片的碰撞能量进行优化; 在优化条件下, 20 种农药的标准溶液色谱图见图 3。

3.2 方法评价

3.2.1 方法的线性范围

用基质空白溶液将混合标准溶液稀释至适当浓度进行测定, 以目标组分的峰面积(Y 轴)对相应的质量浓度(X 轴)绘制标准曲线, 线性范围、线性方程、相关系数、LOD 值和 LOQ 值如表 3 所示。20 种农药的线性范围在 2.5~25 μg/L 之间, 相关系数(*r*)均大于 0.99, 待测农药浓度与对应的峰面积呈现良好的线性关系。方法定量限以信噪比 10 计算, 20 种农药残的定量限均 0.005 mg/kg, 检出限均在 1~3 μg/kg 之间, 方法的准确度和精密度均符合残留分析的要求。

3.2.2 回收率与方法精密度

用空白样品加标方法进行回收率和精密度实验。分别对绿芦笋、白芦笋、绿芦笋罐头、白芦笋罐头 4 种空白基质在 0.005、0.010、0.050 mg/kg 3 个不同浓度水平的添加回收试验, 每个浓度水平进行 6 次重复实验, 计算回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。如表 4 所示, 平均回收率均在 62.44%~85.99%之间, 相对标准偏差均小于 9%, 结果满足实际检测需求。

3.3 出口芦笋及其罐头制品的普查

按照本研究方法对山西省各大出口芦笋基地的芦笋及其罐头制品进行 20 种氨基甲酸酯类农药残留的普查, 138 份芦笋原料及罐头制品均未检出氨基甲酸酯类农药残留, 表明山西省对出口芦笋的种植以及监管的过程符合各国对芦笋中农药残留的限量规定, 山西省的芦笋及其罐头制品出口安全可靠。

4 结论

本研究采用 QuEChERS 净化方法, 并结合超高效液相色谱串联质谱法同时检测 4 种芦笋及其罐头制品中 20 种氨基甲酸酯类农药残留; 此方法前处理步骤简单、快速, 准确度和精密度满足要求, 可大大降低日常检测过程中的检测成本, 缩短检测周期, 为检测芦笋及其罐头制品中氨基甲酸酯类农药残留提供了有效的前处理方法和检测手段。

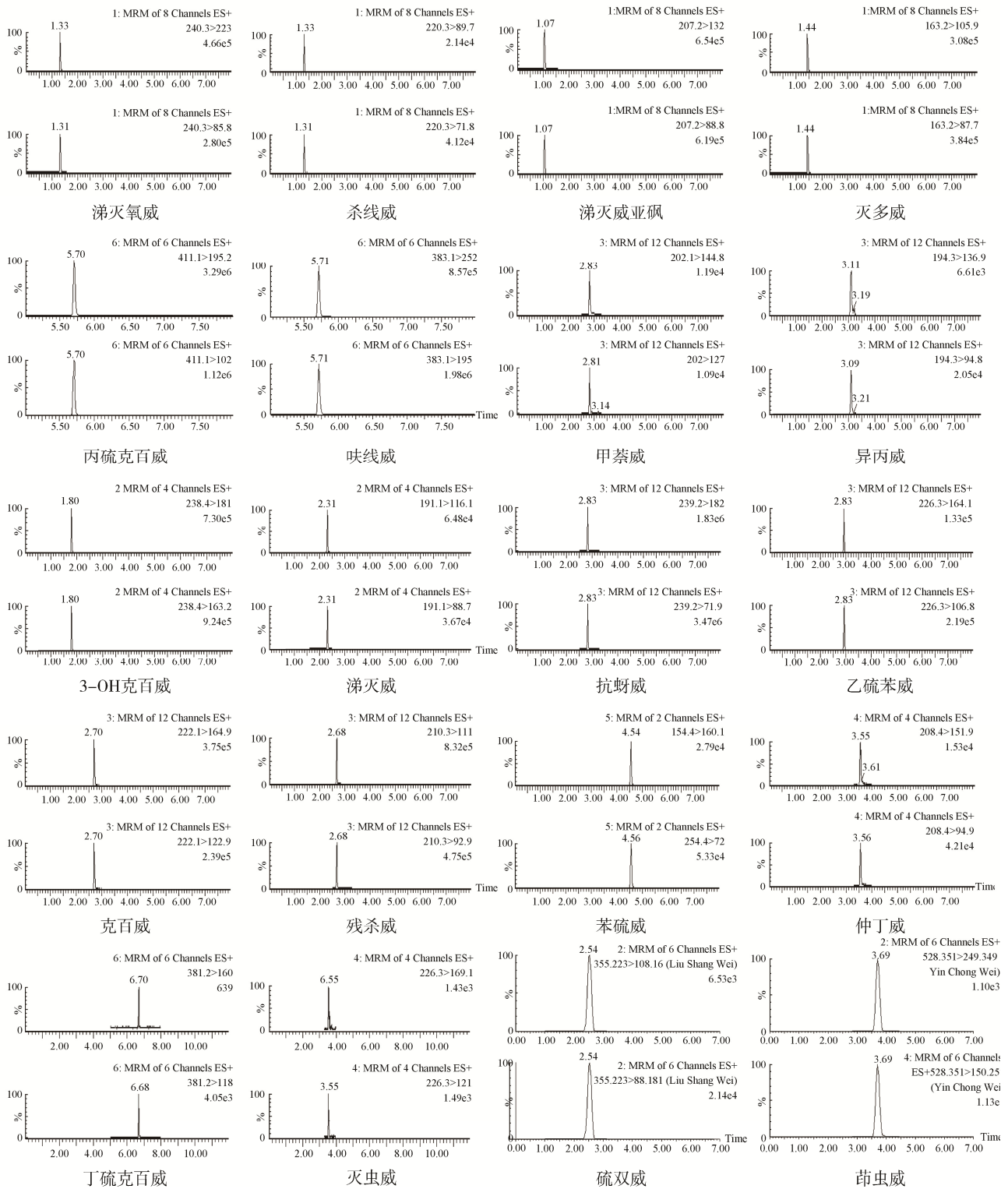


图 3 20 种氨基甲酸酯类农药的液相色谱-质谱 MRM 图
 Fig. 3 MRM chromatogram of 20 kinds of carbamate pesticides

表 3 20 种氨基甲酸酯类农药的线性范围、线性方程、相关系数、检出限和定量限
Table 3 The linear range, correlation coefficients, regression equations, LOD and LOQ

序号	农药	线性范围($\mu\text{g/L}$)	相关系数(r^2)	线性方程	LOD($\mu\text{g/kg}$)	LOQ($\mu\text{g/kg}$)
1	3-OH 克百威	2.5~25	0.9953	$Y=233.54X+267.32$	1.8	5.0
2	苯硫威	2.5~25	0.9937	$Y=345.02X+328.54$	2.1	5.0
3	丙硫克百威	2.5~25	0.9986	$Y=471.57X+151.21$	2.6	5.0
4	残杀威	2.5~25	0.9966	$Y=46.797X+43.15$	1.7	5.0
5	丁硫克百威	2.5~25	0.9981	$Y=301.51X+256.95$	2.4	5.0
6	呋线威	2.5~25	0.9952	$Y=177.6X+237.97$	2.7	5.0
7	甲萘威	2.5~25	0.9948	$Y=31.35X+16.5$	1.4	5.0
8	抗蚜威	2.5~25	0.9982	$Y=340.16X-27.178$	1.6	5.0
9	克百威	2.5~25	0.9988	$Y=105.86X+8.635$	2.2	5.0
10	硫双威	2.5~25	0.9972	$Y=73.006X-25.946$	1.9	5.0
11	灭虫威	2.5~25	0.9951	$Y=817.7X+114.4$	2.3	5.0
12	灭多威	2.5~25	0.9962	$Y=81.584X+35.982$	2.5	5.0
13	杀线威	2.5~25	0.9958	$Y=486.52X+141.13$	2.8	5.0
14	涕灭威	2.5~25	0.9962	$Y=70.067X+30.902$	1.5	5.0
15	涕灭威亚砷	2.5~25	0.9975	$Y=112.62X+42.567$	1.2	5.0
16	涕灭氧威	2.5~25	0.9964	$Y=89.52X+6.8466$	1.4	5.0
17	乙硫苯威	2.5~25	0.9944	$Y=496.9X-110.28$	2.1	5.0
18	异丙威	2.5~25	0.9914	$Y=36.733X-3.4785$	2.9	5.0
19	茚虫威	2.5~25	0.9948	$Y=53.678X+27.044$	2.6	5.0
20	仲丁威	2.5~25	0.9931	$Y=15.829X+24.834$	1.3	5.0

表 4 20 种氨基甲酸酯类农药的空白样品回收率($n=6$)
Table 4 The recoveries and RSD ($n=6$)

序号	名称	添加水平($5 \mu\text{g/kg}$)		添加水平($10 \mu\text{g/kg}$)		添加水平($50 \mu\text{g/kg}$)	
		平均回收率	RSD(%)	平均回收率	RSD(%)	平均回收率	RSD(%)
1	3-OH 克百威	65.42	4.00	85.52	4.02	83.69	7.64
2	苯硫威	64.64	4.06	79.40	7.07	84.03	7.18
3	丙硫克百威	66.37	4.38	80.48	6.73	79.26	7.10
4	残杀威	62.82	3.54	85.02	5.53	81.87	6.88
5	丁硫克百威	64.11	3.08	81.79	7.20	80.69	6.30
6	呋线威	65.26	5.68	77.80	5.73	85.99	6.80
7	甲萘威	65.75	5.35	81.04	7.70	80.48	8.58
8	抗蚜威	66.69	4.24	78.66	6.31	80.67	5.55
9	克百威	63.93	4.68	83.15	7.40	82.06	7.92
10	硫双威	64.91	3.91	80.60	5.40	81.38	7.66
11	灭虫威	65.46	4.58	79.21	3.24	75.63	6.84
12	灭多威	66.83	4.35	81.54	6.95	80.41	7.50
13	杀线威	66.54	5.85	77.78	7.32	78.74	6.26
14	涕灭威	65.19	5.39	81.22	2.20	83.13	7.35
15	涕灭威亚砷	62.44	4.43	77.03	8.33	79.56	4.56
16	涕灭氧威	65.67	5.25	83.08	6.34	79.66	6.19
17	乙硫苯威	63.02	2.71	82.10	6.39	79.76	7.27
18	异丙威	62.78	2.36	82.21	4.92	83.05	6.66
19	茚虫威	64.19	4.39	78.46	8.66	83.27	8.20
20	仲丁威	65.91	2.96	78.25	7.38	82.46	6.42

参考文献

- [1] 梁宜品, 孙聪, 刘会灵, 等. 芦笋的营养价值及无公害栽培技术[J]. 现代农村科技, 2014, 1(9): 18–19.
Liang YP, Song C, Liu HL, *et al.* Nutritive value and non-pollution cultivation technology of asparagus [J]. Mod Rural Sci Technol, 2014, 1(9): 18–19.
- [2] 召军. 芦笋可减肥、护肝与增强免疫力[J]. 老友, 2013, 1(8): 58.
Zhao J. Asparagus can reduce weight, protect liver and strengthen the immune system [J]. Old Friend, 2013, 1(8): 58.
- [3] 袁仲, 刘新社. 芦笋的保健功能与加工利用[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(8): 158–161.
Yuan C, Liu XS. Health function and utilization of asparagus [J]. Food Res Dev, 2008, 29(8): 158–161.
- [4] 徐春梅, 徐冬梅. 蔬菜中 12 种氨基甲酸酯类农药残留同时检测方法的研究[J]. 黑龙江医药, 2010, 23(5): 693–695.
Xu CM, Xu DM. Study on test methods for 12 kinds of typical carbamate pesticides in vegetables [J]. Heilongjiang Med Pharm, 2010, 23(5): 693–695.
- [5] 王俊, 管有志, 于微, 等. GC-MS 法高灵敏检测蔬菜中氨基甲酸酯农药残留[J]. 中国热带医学, 2013, 13(2): 189–191.
Wang J, Guan YZ, Yu W, Tan HX, *et al.* Detection of pesticides residues of carbamate in vegetables by GC-MS [J]. China Trop Med, 2013, 13(2): 189–191.
- [6] 陈红平, 刘新, 王川丕, 等. 超高压液相色谱-串联质谱测定茶叶中 10 种极性农药残留[J]. 分析试验室, 2011, 30(8): 48–53.
Chen HP, Liu X, Wang CP, *et al.* Determination of 10 polar pesticides residues in tea using ultra performance liquid chromatography and tandem mass [J]. Chin J Anal Lab, 2011, 30(8): 48–53.
- [7] 张艳, 王晓菁. 液相色谱-串联质谱法测定枸杞中氨基甲酸酯类农药残留量[J]. 河南农业科学, 2011, 40(2): 107–110.
Zhang Y, Wang XQ. Determination of carbamate pesticide residues in barbarum by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Henan Agric Sci, 2011, 40(2): 107–110.
- [8] 黄志波, 吴春梅, 程雪梅, 等. 超高效液相色谱-质谱/质谱法测定叶菜中 11 种氨基甲酸酯农药残留[J]. 热带农业科学, 2012, 32(3): 69–73.
Huang ZB, Wu CM, Cheng XM, *et al.* Determination of 11 carbamate pesticides residues in vegetable by ultra high performance liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry [J]. Chin J Trop Agr, 2012, 32 (3): 69–73.
- [9] 高裕锋, 甄振鹏, 郭剑雄, 等. 高效液相色谱串联质谱测定甘蔗中 12 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 甘蔗糖业, 2013, 1(1): 58–62.
Hao YF, Zhen ZP, Guo JX, *et al.* Determination of 12 carbamate pesticides residues in sugarcane by HPLC-MS/MS [J]. Sugarcane, 2013, 1(1): 58–62.
- [10] Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbaber 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]. J AOAC Int, 2003, 86(2): 412–431.
- [11] 高阳, 徐应明, 孙扬, 等. QuEChERS 提取法在农产品农药残留检测中的应用进展[J]. 农业资源与环境学报, 2014, 31(2): 110–117.
Gao Y, Xu YM, Sun Y, *et al.* Research Progress of QuEChERS Extraction Method in Pesticide Residues Determination in Agricultural Products [J]. J Agro-Environm Sci, 2014, 31(2): 110–117.
- [12] 董静, 潘玉香, 朱莉萍. 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 J, Pan YX, Zhu LP. Improvements and applications of the QuEChERS method in multi-residue analysis of 54 pesticides in vegetables and fruits [J]. J Instrum Anal, 2008, 27(1): 66–69.
- [13] 闫实. QuEChERS-LC/MS/MS 快速分析蔬菜中 7 种新农药残留研究[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(9): 2728–2730, 2749.
Yan S. Research of seven kinds of pesticides residue in vegetables by modified QuEChERS-LC/MS/MS [J]. J Anhui Agricul Sci, 2014, 42(9): 2728–2730, 2749.
- [14] 阮华, 荣维广, 马永建, 等. QuEChERS-在线凝胶色谱-气相色谱-质谱法测定大米、黍子和小麦中 34 种农药残留[J]. 色谱, 2013, 31(12): 1211–1217.
Ruan H, Rong WG, Ma YJ, *et al.* Determination of 34 pesticide residues in rice, proso millet and wheat with QuEChERS-online gel permeation chromatography-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2013, 31(12): 1211–1217.
- [15] Rajendra P, Niraj U, Vijay K. Simultaneous determination of seven carbamate pesticide residues in gram, wheat, lentil, soybean, fenugreek leaves and apple matrices [J]. Microchem J, 2013, 111: 91–96.
- [16] 张亮, 孙剑宁, 熊先贵, 等. QuEChERS-高效液相色谱检测土壤中的吡虫啉[J]. 分析试验室, 2010, 29(12): 84–86.
Zhang L, Sun JN, Xiong XG, *et al.* Rapid determination of imidacloprid in soil by QuEChERS cleanup and high performance liquid chromatography [J]. Chin J Anal Lab, 2010, 29(12): 84–86.
- [17] 张芬, 张新忠, 罗逢健, 等. QuEChERS 净化 GC/ECD 测定茶叶与土壤中噻虫嗪、虫螨腈及高效氯氟氰菊酯残留[J]. 分析测试学报, 2013, 32(4): 393–400.
Zhang F, Zhang XZ, Luo FJ, *et al.* Residue Analysis of Thiamethoxam, Chlorfenapyr and Lambda-cyhalothrin in Tea

- and Soil by GC/ECD after QuEChERS Clean-up [J]. *J Instrum Anal*, 2013, 32(4): 393–400.
- [18] 周勇, 王彦辉, 周小毛, 等. QuEChERS-气相色谱法检测苕麻及其土壤中 8 种有机磷农药残留[J]. *农药学学报*, 2013, 15(2): 217–222.
- Zhou Y, Wang YH, Zhou XM, *et al.* Determination of 8 organophosphorus pesticide residues in ramie and soil by QuEChERS-gas chromatography [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2013, 15(2): 217–222.
- [19] Zhao HX, Mu H, Bai YH, *et al.* A rapid method for the determination of dopamine in porcine muscle by pre-column derivatization and HPLC with fluorescence detection [J]. *J Pharmaceut Anal*, 2011, 1(3): 208–212.
- [20] 洪萍, 李颖, 李峰, 等. 改良 QuEChERS-气相色谱法快速检测血中有机磷农药的方法研究[J]. *中国卫生检验杂志*, 2009, 1(6): 1296–1298.
- Hong P, Li Y, Li F, *et al.* Study on method for rapid determination of organophosphorus pesticides in blood by modified QuEChERS-gas chromatography [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2009, 1(6): 1296–1298.
- [21] 王菲, 李彤, 马辰. 超高效液相色谱-串联质谱法测定中药材中三唑类杀菌剂及三嗪类除草剂的残留量[J]. *色谱*, 2013, 31(3): 191–199.
- Wang F, Li D, Ma C. Determination of triazole fungicide and triazine herbicide residues in Chinese herbs by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2013, 31(3): 191–199.
- [22] 宋淑玲, 李重九, 马晓东, 等. 蔬菜中残留农药的石墨化碳黑净化和气相色谱质谱检测方法[J]. *分析化学*, 2008, 36(11): 1526–1530.
- Song S L, Li C J, Ma X D, *et al.* Adsorption and Purification of Pesticides in Vegetables with Graphitized Carbon Black and Determination with Gas Chromatography-Mass Spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2008, 36(11): 1526–1530.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



赵晓琳, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: 693755962@qq.com



霍乃蕊, 博士, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: tgnrhuo@163.com