

全自动固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定 蜂蜜中3种农药残留

柳菡^{1*}, 张晓燕¹, 吕辰², 丁涛¹, 余可垚¹, 沈伟健¹, 赵增运¹, 吴斌¹,
张睿¹, 沈崇钰¹, 邓晓军³, 伊雄海³, 郭德华³

(1. 江苏出入境检验检疫局, 南京 210001; 2. 赛默飞世尔科技色谱质谱部, 上海 201206;
3. 上海出入境检验检疫局, 上海 200135)

摘要: **目的** 建立蜂蜜中多菌灵、甲基托布津和乙基托布津3种农药的全自动固相萃取-高效液相色谱-串联质谱检测方法。**方法** 蜂蜜样品经磷酸盐缓冲液(pH=7.8)溶解, 稀释, 全自动固相萃取净化后, 采用高效液相色谱-串联质谱测定, 内标法定量。**结果** 3种农药在2~100 μg/L范围内呈良好的线性关系($r^2 > 0.99$), 定量限为5 μg/kg。在5.0、10.0、20.0 μg/kg 3个加标水平下, 3种农药的回收率为75.6%~97.1%, 相对标准偏差小于13.2%。**结论** 该方法简单、快速, 准确度和精密度良好, 可用于蜂蜜中多菌灵、甲基托布津和乙基托布津的同时测定。**关键词:** 全自动固相萃取; 高效液相色谱-串联质谱法; 蜂蜜; 农药残留

Simultaneous determination of 3 kinds of pesticide residues in honey by automatic solid extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

LIU Han^{1*}, ZHANG Xiao-Yan¹, LV Chen², DING Tao¹, YU Ke-Yao¹, SHEN Wei-Jian¹, ZHAO Zeng-Yun¹,
WU Bin¹, ZHANG Rui¹, SHEN Chong-Yu¹, DENG Xiao-Jun³, YI Xiong-Hai³, GUO De-Hua³

(1. Jiangsu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing 210001, China; 2. Life Science and Mass Spec, Thermo Fisher Scientific, Shanghai 201206, China; 3. Shanghai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shanghai 200135, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of carbendazim, thiophanate-methyl and thiophanate-ethyl in honey by automatic solid extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometric (LC-MS/MS). **Methods** The samples were dissolved and diluted by phosphate buffer (pH=7.8), then cleaned up by automatic solid phase extraction. The extract was analyzed by LC-MS/MS and quantified by internal standard method. **Results** The carbendazim, thiophanate-methyl and thiophanate-ethyl had good linearity in the range of 2~100 μg/L with r^2 higher than 0.99. The limit of quantification was 5 μg/kg. The recoveries of carbendazim, thiophanate-methyl, and thiophanate-ethyl were from 75.6% to 97.1% at 3 spiked levels (5.0, 10.0 and 20.0 μg/kg) with relative standard deviations (RSDs) less than 13.2%. **Conclusion** This method is simple, quick, accurate, and precise and suitable for the simultaneous determination of carbendazim, thiophanate-methyl, and thiophanate-ethyl

基金项目: 长三角科技合作项目(15395810100)、国家质检总局科技项目(2015IK138, 2015KJ30)、江苏省科技厅科技项目(BE2009560)

Fund: Supported by Science and Technology Project of the Yangtze River Delta (15395810100), Science and Technology Project of AQSIQ (2015IK138, 2015KJ30) and Science and Technology Project of the Science and Technology Administration of Jiangsu Province (BE2009560)

*通讯作者: 柳菡, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: liuh3@jsci.gov.cn

*Corresponding author: LIU Han, Master, Senior Engineer, Jiangsu Import & Export Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing 210001, China. E-mail: liuh3@jsci.gov.cn

residues in honey.

KEY WORDS: automatic solid extraction; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; honey; pesticide residues

1 引言

多菌灵(carbendazim)、甲基托布津(thiophanate-methyl)和乙基托布津(thiophanate-ethyl)都是广谱性杀菌剂,对多种由真菌引起的作物病害有防治效果,可用于叶面喷雾、种子处理和土壤处理等。这 3 种农药都是高效低毒内吸性杀菌剂,有内吸治疗和保护作用,其作用机制是干扰病原菌有丝分裂中纺锤体的形成,从而影响细胞分裂,起到杀菌作用^[1],广泛用于麦类、水稻、棉花、油菜、花生、甘薯、蔬菜(番茄、黄瓜等)、果树(梨、苹果、桃、葡萄)、花卉(大丽花、月季、君子兰、海棠、兰花等)及多肉植物的病害防治。

多菌灵的使用非常普遍,在蔬菜和水果(苹果、葡萄、草莓、黄瓜、葱、生菜等)中的检出率很高。美国多次报道在果汁中检出多菌灵^[2],柳茵等^[3]也多次在进口葡萄酒中检出多菌灵。多菌灵对人、畜、鱼类和蜜蜂等毒性较低,会对皮肤和眼睛产生刺激,经口中毒会出现头昏、恶心及呕吐等。大、小鼠急性经口半数致死量(lethal median dose, LD₅₀)大于 5000~15000 mg/kg,大鼠腹腔注射 LD₅₀ 大于 15000 mg/kg^[1]。

目前,欧盟规定蜂蜜中多菌灵的限量为 1.0 mg/kg^[4],日本对于进口蜂蜜中多菌灵的限量为 0.007 mg/kg^[5],我国暂未规定蜂蜜中的多菌灵限量。

多菌灵检测方面的文献报道很多,有高效液相色谱法^[6-9]、液相色谱-串联质谱法^[10-13]、液相色谱-串联高分辨质谱法^[3,14]、离子交换色谱法^[15]、电化学法^[16]和光谱法^[17]等。其中较为常用的是高效液相色谱法和液相色谱-质谱联用法,但同时测定蜂蜜中的多菌灵、甲基托布津和乙基托布津的报道较少。

GB/T 20771-2008《蜂蜜中 486 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》^[18]中有蜂蜜中多菌灵和甲基托布津的检测方法,但是没有乙基托布津的检测方法。此标准中的方法较为繁琐,需对样品使用有机溶剂在分液漏斗中液液萃取 2 次,浓缩 2 次,固相萃取 2 次。根据蜂蜜基质的特点,本研究对提取溶剂和净化方法进行了优化,建立了磷酸盐缓冲液溶解蜂蜜,HLB 固相萃取柱净化的前处理方法,并采用高效液相色谱-串联质谱法对蜂蜜中多菌灵、甲基托布津和乙基托布津进行检测。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

Accela 高效液相色谱仪和 TSQ Quantum Access 三重

四极杆串联质谱仪(配有 Xcalibur 1.4 版软件,美国 Thermo-Fisher 公司); KQ-250DE 超声仪(昆山市超声仪器有限公司); XW-80A 涡旋混匀器(上海医大仪器厂); LDZ5-2 离心机(德国 Sigma 公司); Milli-Q 去离子发生器(美国 Millipore 公司); 真空氮气吹干仪(美国 Caliper 公司)。

多菌灵、甲基托布津和乙基托布津(纯度大于 98%,美国 Sigma-Aldrich 公司); 同位素内标 D4-吡虫啉(D4-imidacloprid)、D4-多菌灵(D4-carbendazim)(纯度大于 98%,德国 Dr 公司); 甲醇、甲酸(色谱级,德国 Merck 公司); 水合磷酸二氢钾(分析纯,南京化学试剂有限公司); 实验用水为去离子水。

磷酸盐缓冲液的配制:称取 27.2 g 水合磷酸二氢钾,加入 600 mL 水溶解,用 6 mol/L NaOH 溶液调节 pH 为 7.8 后,加水至 1000 mL。

实验用蜂蜜样品均购自超市。

2.2 标准溶液的配制

标准储备液:分别称取适量多菌灵、甲基托布津和乙基托布津标准物质,用甲醇溶解并稀释,配制成 100 mg/L 的标准储备液(多菌灵需加入适量甲酸助溶),置于冰箱中冷冻保存备用。

标准工作液:分别准确量取适量的上述 3 种标准储备液,混合,用甲醇稀释,配制成 1 mg/L 和 0.1 mg/L 的混合标准溶液,置于冰箱中冷冻保存备用。

内标储备液:分别准确称取一定量的内标 D4-吡虫啉、D4-多菌灵,溶解于适量甲醇中,配制成 100 μg/mL 的溶液,置于冰箱中冷冻保存。

内标工作液:准确吸取一定量的内标储备液,分别用甲醇逐级稀释到相应浓度,D4-吡虫啉的溶液浓度为 400 ng/mL,D4-多菌灵的溶液浓度为 100 ng/mL,置于冰箱中冷冻保存。

标准曲线的绘制:准确吸取内标工作液 100 μL、标准工作液适量,以甲醇-水溶液(30:70, V:V)配制浓度为 2、5、10、20、50、100 ng/mL 的溶液,现配现用。

2.3 样品前处理

准确称取预先混匀的蜂蜜样品(1.00±0.05) g 于 50 mL 离心管中,加入 100 μL 内标工作溶液,涡旋混匀;加入 pH=7.8 的磷酸盐缓冲液 15 mL,涡旋使溶液充分溶解、混匀;超声 15 min;过滤纸至玻璃管,待净化;以全自动固相萃取仪,用预先活化(5 mL 甲醇,5 mL 水)好的 HLB 固相萃取柱净化(5 mL 水淋洗,5 mL 甲醇洗脱);洗脱液在 45 °C 水浴下氮气吹干;加入甲醇-水溶液(30:70, V:V)1.0 mL,

涡旋 30 s, 过 0.22 μm 滤膜到进样瓶中, 供液相色谱-质谱测定。

2.4 仪器条件

2.4.1 色谱条件

色谱柱: Agilent Polaris 5 C_{18} -A 色谱柱(100 mm \times 2.0 mm, 5 μm); 流动相: 0.1% 甲酸水溶液(A), 甲醇(B); 采用梯度洗脱方式, 洗脱程序: 0~1.5 min, 10%B; 1.5~4.0 min, 10%~90%(B); 4.0~7.0 min, 90%(B); 7.0~9.0 min, 10%(B); 流速: 250 $\mu\text{L}/\text{min}$; 进样量: 10 μL ; 柱温: 20 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.4.2 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源(electro spray ionization, ESI); 扫描方式: 正离子模式; 喷雾电压: 2500 V; 毛细管温度: 300 $^{\circ}\text{C}$; 鞘气流速: 16 L/min; 辅助气流速: 2 L/min; 扫描宽度: 0.01; 扫描时间: 0.01 s; Q1 分辨率: 0.7; Q3 分辨率: 0.7; 监测模式: 选择反应监测(selected reaction monitoring, SRM)。化合物的母离子/子离子离子对及碰撞能量见表 1。

表 1 3 种农药和 2 种内标的 SRM 参数
Table 1 Selected reaction monitoring (SRM) parameters of 3 kinds of pesticides and 2 kinds of internal standards

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 (eV)	保留时间 (min)
多菌灵	192.0	132.0	30	4.5
		160.0*	18	
甲基托布津	343.0	151.0*	24	5.6
		279.0	24	
乙基托布津	370.9	150.9*	22	5.9
		324.9*	9	
多菌灵同位素内标	195.9	163.9	18	4.5
吡虫啉同位素内标	260.0	213.0	12	5.04

注: *表示定量离子。

3 结果与讨论

3.1 样品提取

3.1.1 QuEChERs 方法

QuEChERs(quick, easy, cheap, effective, rugged and safe)^[19]方法是一种快速、简便、有效、价格便宜、适用性广且安全的样品前处理方法。该方法采用乙腈作为提取液, 在盐析作用下提取, 采用分散固相萃取净化。

蜂蜜是一种含有大量糖类的粘稠物质, 本研究最初采用水溶解和稀释后 QuEChERs 方法进行提取, 分散固相萃取净化。结果发现多菌灵的回收率较高, 能达到 80%以上, 而甲基托布津和乙基托布津的回收率较差, 不到 50%。

考虑到蜂蜜本身偏酸性, 溶于水后的溶液也偏酸性。而本研究的 3 个目标物都偏碱性, 在蜂蜜水溶液中可能呈

离子状态, 难以被提取到有机溶剂中。因此, 后续研究中采用 pH=7.8 的磷酸盐缓冲液来溶解和稀释蜂蜜, 以保证溶液 pH 在 7~8 范围内, 目标物呈分子状态, 有利于后续有机溶剂提取或者固相萃取净化。

蜂蜜中的大量糖类可能会影响目标物的提取, 分散固相萃取可能也不足以去除蜂蜜中的杂质, 导致基质抑制, 造成回收率较低。因此, 后续研究采用固相萃取方法净化, 同时使用同位素内标法定量。

3.1.2 乙酸乙酯提取

蜂蜜样品用 pH=7.8 的磷酸盐缓冲液充分溶解后, 用适量乙酸乙酯提取, 经过涡旋、超声后, 离心, 取乙酸乙酯层, 浓缩至干, 复溶后进行液相色谱-质谱联用分析。结果显示, 多菌灵的回收率较好, 能达到 85%以上, 但是甲基托布津和乙基托布津的回收率仍然较差, 为 50%~60%。因此, 后续研究采用固相萃取方法。

3.2 固相萃取柱的选择

多菌灵、甲基托布津和乙基托布津的分子结构中都含有氨基, 且多菌灵有一定极性, 而甲基托布津和乙基托布津极性较小, 因此, 本研究选取 HLB 和 MCX 2 种固相萃取柱进行优化。

在全自动固相萃取仪上分别设定 HLB 和 MCX 柱的方法。

HLB 柱(60 mg, 3 mL)方法: 先用 5 mL 甲醇活化, 然后用 5 mL 水活化, 上样, 5 mL 水淋洗, 5 mL 甲醇洗脱。

MCX 柱(60 mg, 3 mL)方法: 先用 5 mL 甲醇活化, 然后用 5 mL 0.1 mol/L 的盐酸水溶液活化, 上样, 5 mL 0.1 mol/L 的盐酸水溶液淋洗, 5 mL 甲醇淋洗, 5 mL 5% 氨水-甲醇洗脱。

在蜂蜜样品中添加 3 种农药的标准品, 以 pH=7.8 的磷酸盐缓冲液充分溶解并稀释后, 超声 15 min, 过滤后取滤液, 分别过上述 2 种固相萃取柱。取洗脱液浓缩至干, 复溶后进行液相色谱-质谱联用分析。结果发现, 用 HLB 柱净化的样品中 3 种农药的回收率均能达到 75%以上, 而用 MCX 柱净化的样品, 其 3 种农药的回收率为 52%~78%, 因此本研究采用 HLB 柱对样品进行净化。

3.3 仪器条件的优化

3.3.1 质谱条件的确定

多菌灵、甲基托布津和乙基托布津, 以及同位素内标 D4-多菌灵和 D4-吡虫啉的分子结构中均含有氨基, 易形成正离子, 因此采用正离子模式进行电离。质谱条件见表 1。

3.3.2 色谱条件的优化

本研究选择 Agilent Polaris 5 C_{18} -A 色谱柱分离 3 种化合物, 用于梯度洗脱的有机相采用甲醇。本研究考察了水溶液、醋酸铵溶液和甲酸溶液分别作为水相对 3 种化合物的影响。结果见图 1, 在水溶液和醋酸铵溶液中, 多菌灵、甲基托布津和乙基托布津的峰形拖尾; 在甲酸溶液中,

3 种化合物峰形对称。因此, 本研究采用甲酸溶液作为流动相。

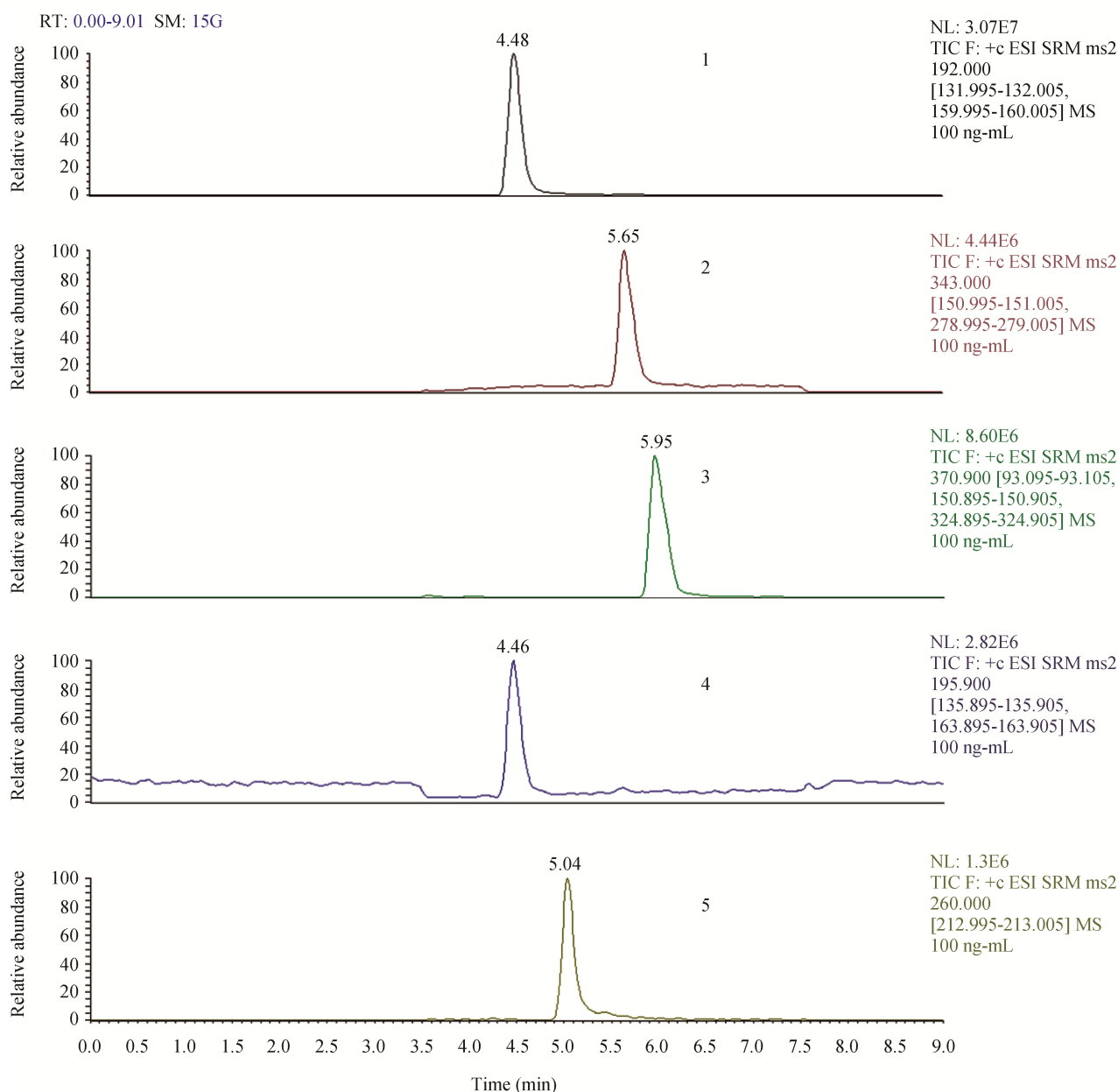
3.4 方法的标准曲线、线性范围和定量限

采用优化好的方法, 对一系列标准工作溶液进行测定。以标准品的峰面积与内标物峰面积的比值(Y)为纵坐标, 质量浓度(X , $\mu\text{g/L}$)为横坐标, 绘制标准曲线。3 种农药在 2~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈良好的线性关系($r^2 \geq 0.99$), 见表 2。以信噪比等于 10 确定方法定量限, 通过阴性蜂蜜加标测定, 3

种农药的定量限均为 5 $\mu\text{g/kg}$ 。

3.5 方法的回收率和精密度

本研究选择 5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g/kg}$ 3 个添加水平对蜂蜜样品进行加标实验, 其回收率和精密度见表 3。蜂蜜中 3 种农药的平均加标回收率为 75.6%~97.1%, 相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 为 6.6%~13.2%, 表明方法的回收率和精密度满足检测要求, 适用于蜂蜜中多菌灵、甲基托布津和乙基托布津的检测。



1.多菌灵; 2.甲基托布津; 3.乙基托布津; 4.D4-多菌灵; 5.D4-吡虫啉
1. carbendazim; 2.thiophanate-methyl; 3.thiophanate-ethyl; 4. D4-carbendazim; 5. D4-imidacloprid

图 1 100 ng/mL 的标准溶液中 3 种农药和 2 种内标的 SRM 色谱图

Fig. 1 The SRM chromatograms of 3 kinds of pesticides and 2 kinds of internal standards in 100 ng/mL standard solution

表 2 3 种农药的回归方程、相关系数和内标物
Table 2 The regression equations, correlation coefficients and internal standards of 3 kinds of pesticides

化合物	回归方程	r^2	内标物
多菌灵	$Y=0.0859522+0.0950993X$	0.9983	多菌灵同位素内标
甲基托布津	$Y=0.0329105+0.0707094X$	0.9996	吡虫啉同位素内标
乙基托布津	$Y=0.0533019+0.109862X$	0.9996	吡虫啉同位素内标

表 3 蜂蜜中多菌灵、甲基托布津和乙基托布津的加标回收率和相对标准偏差($n=6$)

Table 3 Recoveries and RSDs of carbendazim, thiophanate-methyl and thiophanate-ethyl in honey ($n=6$)

化合物名称	蜂蜜		
	添加水平($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回收率(%)	精密度(%)
多菌灵	5.0	92.3	12.3
	10.0	95.4	8.8
	20.0	97.1	7.1
甲基托布津	5.0	75.6	11.3
	10.0	82.9	10.2
	20.0	87.3	6.6
乙基托布津	5.0	78.1	13.2
	10.0	86.4	9.4
	20.0	89.5	8.1

3.6 实际样品检测

采用本研究建立的方法, 对市售的 50 批蜂蜜样品进行检测。其中, 17 批蜂蜜中检出多菌灵, 其残留量范围为 0.01~0.12 mg/kg。甲基托布津和乙基托布津未检出。

4 结论

本研究建立的方法简单、快速、灵敏, 能够满足大批量蜂蜜样品中多菌灵、甲基托布津和乙基托布津同时检测的要求。

参考文献

- 刘长令. 世界农药大全: 杀菌剂卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
Liu CL. Pesticides of the world: Bactericides [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- 美国主要橙汁品牌“惊现”多菌灵 [EB/OL]. http://m.sohu.com/n/332398691/?v=3&_trans_=000014_baidu_ss, 2016-01-17.
Carbendazim was detected in major orange juice brands of the USA [EB/OL]. http://m.sohu.com/n/332398691/?v=3&_trans_=000014_baidu_ss, 2016-01-17.
- 柳茵, 张亚莲, 丁涛, 等. 高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱用于葡萄酒中 111 种农药残留的定性筛查与定量分析[J]. 分析测试学报, 2014, 33(5): 1-10.
Liu H, Zhang YL, Ding T, *et al.* Screening and quantification of 111 pesticide residues in wines by high performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high-resolution mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2014, 33(5): 1-10.
- 欧盟农药残留数据库 [EB/OL]. <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.selection&language=EN>
EU Pesticides database [EB/OL]. <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.selection&language=EN>
- 食品中农用化学品残留限量系统 [EB/OL]. <http://www.m5.ws001.squarestart.ne.jp/foundation/search.html>
Positive list system for agricultural chemical residues in foods [EB/OL]. <http://www.m5.ws001.squarestart.ne.jp/foundation/search.html>
- 杨媛, 石磊, 李文生, 等. 高效液相色谱法测定苹果中多菌灵残留量的测量不确定度分析[J]. 农药学报, 2010, 12(3): 349-354.
Yang Y, Shi L, Li WS, *et al.* Evaluation of uncertainty in measurement of carbendazim residue in apple determined by high-performance liquid chromatography [J]. Chin J Pestic Sci, 2010, 12(3): 349-354.
- 房超, 董雷玲, 宋阳威. 高效液相色谱法同步检测橙汁饮料中多菌灵、吡虫啉残留量[J]. 江苏农业科学, 2012, 40(9): 295-297.
Fang C, Dong LL, Song YW. Determination of carbendazim and imidacloprid in orange juice by high performance liquid chromatography [J]. Jiangsu Agric Sci, 2012, 40(9): 295-297.
- 刘晓松, 董张法, 郑玲, 等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定嗜菌灵和多菌灵在浓缩菠萝汁中的残留量[J]. 分析科学学报, 2007, 23(3): 311-314.
Liu XS, Tong ZF, Zheng L, *et al.* Simultaneous determination of thiabendazole and carbendazim residues in concentrated pineapple juice by solid phase extraction and high performance liquid chromatography [J]. J Anal Sci, 2007, 23(3): 311-314.
- 董爱军, 杨鑫, 马莹, 等. 食用菌中多菌灵残留的分散固相萃取-高效液相色谱法测定[J]. 分析测试学报, 2010, 29(6): 573-577.
Dong AJ, Yang X, Ma Y, *et al.* Determination of carbendazim residue in edible fungus by HPLC method with dispersive solid phase extraction [J]. J Instrum Anal, 2010, 29(6): 573-577.
- 柳茵, 徐锦忠, 丁涛, 等. 蔬菜中 26 种农药残留的高效液相色谱-串联质谱法测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28(2): 181-185.
Liu H, Xu JZ, Ding T, *et al.* Simultaneous determination of 26 pesticides residues in vegetables by high performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2009, 28(2): 181-185.
- 张亚莲, 柳茵, 王岁楼, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定豆芽中 8 种药物残留[J]. 分析测试学报, 2015, 34(2): 164-170.
Zhang YL, Liu H, Wang SL, *et al.* Simultaneous determination of 8 kinds

- of drug residues in sprouts by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2015, 34(2): 164-170.
- [12] 张志勇, 龚勇, 单炜力, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定黄瓜和土壤中甲基硫菌灵和多菌灵[J]. *色谱*, 2012, 30(1): 91-94.
Zhang ZY, Gong Y, Shan WL, *et al.* Determination of thiophanate-methyl and carbendazim in cucumber and soil by QuEChERS-high performance tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(1): 91-94.
- [13] 刘晓松, 郑玲, 黄文雯, 等. 浓缩果汁中甲基硫菌灵、2-氨基苯并咪唑、多菌灵、噻菌灵及 5-羟基噻菌灵残留量的液相色谱-串联质谱法测定[J]. *分析测试学报*, 2013, 32(1): 84-88.
Liu XS, Zheng L, Huang WW, *et al.* Simultaneous determination of thiophanate-methyl, 2-aminobenzimidazole, carbendazim, triabendazole and 5-hydroxy-triabendazole in concentrated fruit juices by LC-MS/MS [J]. *J Instrum Anal*, 2013, 32(1): 84-88.
- [14] 吴斌, 丁涛, 柳茵, 等. 高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱快速检测 6 种农产品中 96 种农药的残留量[J]. *色谱*, 2012, 30(12): 1246-1252.
Wu B, Ding T, Liu H, *et al.* Fast screening of 96 pesticides in 6 kinds of agricultural products by high performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbit trap high-resolution mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(12): 1246-1252.
- [15] 赵洁, 何强, 孔祥虹, 等. 固相萃取-离子交换色谱法检测枸杞子中多菌灵残留量[J]. *药物分析杂志*, 2008, 28(1): 128-130.
Zhao J, He Q, Kong XH, *et al.* Determination of carbendazim in fructuslycii by solid phase extraction coupled with ion exchange chromatography [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2008, 28(1): 128-130.
- [16] 罗福星, 张红雅, 伍远辉, 等. 氧化石墨烯修饰玻碳电极快速检测香菇中多菌灵[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(18): 73-75.
Luo SX, Zhang HY, Wu YH, *et al.* Fast determination of carbendazim in lentinulaedodes by grapheme oxide modified glass carbon electrode [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2012, 33(18): 73-75.
- [17] 吴燕, 吴瑞梅, 黄双根, 等. 茶叶中多菌灵残留的 SERS 快速检测[J]. *江苏农业科学*, 2015, 43(9): 338-340.
Wu Y, Wu RM, Huang SG, *et al.* Determination of carbendazim in tea by SERS [J]. *Jiangsu Agric Sci*, 2015, 43(9): 338-340.
- [18] GB/T 20771-2008 蜂蜜中 486 种农药及相关化学品残留量的测定液相色谱-串联质谱法[S].
GB/T 20771-2008 Determination of 486 kinds of pesticides and related chemical residues in honey liquid chromatography with tandem mass spectrometric method [S].
- [19] Lehotay SJ. *Methods in biotechnology* [M]. 2006.

(责任编辑: 刘 丹)

作者简介



柳 茵, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: liuh3@jsciq.gov.cn