

全自动固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定油料作物中 2,4-二氯苯氧乙酸和 2,4,5-三氯苯氧乙酸的残留量

赵 健^{1*}, 张 宇²

(1. 北京外企人力资源服务青岛有限公司, 青岛 266071; 2. 青岛诚誉食品检测有限公司, 青岛 266108)

摘 要: **目的** 建立全自动固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定花生、大豆和芝麻 3 种油料作物中 2,4-二氯苯氧乙酸和 2,4,5-三氯苯氧乙酸的分析方法。**方法** 样品经过二氯甲烷提取, 衍生化反应, 全自动固相萃取仪净化, DB-5MS 毛细管色谱柱分离, 选择离子扫描模式检测, 外标法定量。**结果** 2 种农药在线性范围内具有良好的线性关系, 相关系数 $r \geq 0.999$, 定量限均低于 0.010 mg/kg, 添加的平均回收率在 73.6%~100.8%之间, 相对标准偏差在 3.31%~7.68%之间。**结论** 建立的方法样品前处理简单, 净化过程实现了自动化操作, 大大提高了工作效率。该方法灵敏度高、回收率好, 适用于油料作物中 2 种农药的同时检测。

关键词: 全自动固相萃取; 衍生化反应; 气相色谱-质谱联用法; 2,4-二氯苯氧乙酸; 2,4,5-三氯苯氧乙酸

Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid residues in oil crops by automatic solid phase extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry

ZHAO Jian^{1*}, ZHANG Yu²

(1. Beijing Foreign Enterprise Human Resources Service Co., Ltd, Qingdao 266071, China; 2. Qingdao Chengyu Food Testing Laboratory Co., Ltd, Qingdao 266108, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T) in oil crops (including peanut, soybean and sesame) by automatic solid phase extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Methods** The homogenized samples were extracted with dichloromethane, then purified by automatic solid phase extraction. After the analytes were separated by DB-5 ms column, the 2 kinds of pesticides were detected under selected ion monitoring mode and quantified by external standard technique. **Results** The correlation coefficients, which were both higher than 0.999, were obtained within their respective linear ranges. Also, the limits of quantitation (LOQs) for the 2 kinds of pesticides were both less than 0.010 mg/kg. Meanwhile, the average recoveries ranged from 73.6% to 100.8% with relative standard deviations of 3.31%~7.68%. **Conclusion** The established method with simple sample preparation achieves the automated purification process and considerably improves the work efficiency. It has simple

*通讯作者: 赵健, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: funloving_king@163.com

*Corresponding author: ZHAO Jian, Engineer, Beijing Foreign Enterprise Human Resources Service Co., Ltd, Qingdao 266071, China. E-mail: funloving_king@163.com

pretreatment, high sensitivity and good recovery, which is suitable for simultaneous determination of the 2 kinds of pesticides in oil crops.

KEY WORDS: automatic solid phase extraction; derivatization reaction; gas chromatography-mass spectrometry; 2,4-dichlorophenoxyacetic acid; 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid

1 引言

2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-dichlorophenoxyacetic acid, 2,4-D)和 2,4,5-三氯苯氧乙酸(2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, 2,4,5-T)对植物有很强的生物活性,是一类高效、高选择性的化学除草剂和植物生长调节剂,属于农药范畴,高浓度时是广谱除草剂,可用于控制谷类作物、草坪、牧场中的阔叶杂草;低浓度时可作植物生长调节剂,提高坐果率、增大果实等。2,4-D 类具有潜在的致癌性和致突变性,刺激人体大量分泌雌激素,干扰内分泌系统,使血红细胞聚集,抑制红细胞的携氧能力,损伤肝脏、肾脏、肌肉和脑组织。由于该类除草剂农药毒性大、难降解、从而会污染环境,对人类造成潜在的健康威胁。因此,目前世界上多数国家对 2,4-D 和 2,4,5-T 的残留量都有严格的限制,如日本规定芝麻中 2,4-D 的残留量不能超过 0.050 mg/kg,中国规定大豆中 2,4-D 的最大残留限量为 0.010 mg/kg。

目前,国内外报道的检测 2,4-二氯苯氧乙酸和 2,4,5-三氯苯氧乙酸仪器方法主要有气相色谱法(gas chromatography, GC)^[1-4]、液相色谱法(liquid chromatography, LC)^[5-8]和液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)^[9-15]等。其中 GC 法和 LC 法灵敏度较低,无法满足限量值要求。LC-MS/MS 法虽灵敏度较高,如果不进行前处理净化,可能会对仪器造成污染;如果进行前处理净化,通常是手动操作净化小柱,又会额外增加人员和时间成本,降低效率。气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)通常需要进行衍生化处理,衍生产物有较好的灵敏度,而且定性准确,由于油料作物中含油脂较多,基质复杂,会影响分析检测,通常的做法需要采用液液萃取(liquid liquid extraction, LLE)^[4]、固相萃取(solid phase extraction, SPE)^[7,8]、分散固相萃取(QuEChERS)^[12-15]、凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, GPC)^[1]等方法对样品进行净化,这些方法不能进行自动操作,不利于大批量样品的快速检测。全自动固相萃取法可以自动完成活化、上样、淋洗和洗脱收集等全过程,可以节省时间,防止交叉污染,重现性好。本研究的前处理采用衍生化方法,全自动固相萃取法结合气质联用仪检测油料作物中的 2,4-二氯苯氧乙酸和 2,4,5-三氯苯氧乙酸。

2 材料与方法

2.1 实验仪器

GCMS-QP2010 气相色谱质谱联用仪(日本岛津公司); GX274 自动固相萃取仪(美国吉尔森公司); A11 高速组织捣碎机(德国 IKA 公司); MS3basic 漩涡混合器(德国 IKA 公司); N-EVAP 氮吹仪(美国 Organomation 公司); KQ-250DV 型数控超声波清洗仪(昆山市超声仪器有限公司); 3K30 高速冷冻离心机(德国 Sigma 公司); Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司)。

2.2 实验材料

无水乙醇、正己烷、二氯甲烷、甲醇(色谱纯,美国 Fisher 公司); 浓硫酸、氯化钠、三氟化硼乙醚(分析纯,国药集团); Florisil 柱(3 mL, 500 mg, 艾吉尔公司); 标准物质: 2,4-二氯苯氧乙酸(纯度 $\geq 97.5\%$, 德国 Dr.Ehrenstorfer 公司)、2,4,5-三氯苯氧乙酸(纯度 $\geq 98.5\%$, 德国 Dr.Ehrenstorfer 公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 气相条件

色谱柱: 毛细管柱, HP-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m); 载气: 氦气, 纯度 $\geq 99.999\%$; 流速: 1.0 mL/min; 色谱柱温度程序: 初始温度 60 $^{\circ}$ C, 保持 3 min, 30 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 200 $^{\circ}$ C, 2 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 220 $^{\circ}$ C, 20 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 280 $^{\circ}$ C, 保持 9 min; 进样口温度: 260 $^{\circ}$ C; 进样量: 1 μ L; 进样方式: 不分流进样, 2 min 后打开分流阀和隔垫吹扫阀。

2.3.2 质谱条件

电子轰击源(election impact, EI): 70 eV; 离子源温度: 200 $^{\circ}$ C; GC-MS 接口温度: 280 $^{\circ}$ C; 扫描模式: 选择离子监测。

2.3.3 全自动固相萃取条件

固相萃取柱: Florisil 柱(3 mL, 500 mg); 吸样品速度: 3 mL/min; 吸溶剂速度: 5 mL/min; 吸气泡速度: 0.3 mL/min; 排样品速度: 2 mL/min; 排溶剂速度: 5 mL/min; 排气泡速度: 0.3 mL/min。

Florisil 柱分 2 次各用 5 mL 正己烷进行活化, 将样品提取液全部通过小柱, 分 2 次各用 10 mL 正己烷进行淋洗、弃去抽干, 加入 20 mL 的乙醚-正己烷溶液(1:49, V:V)洗脱并接收, 洗脱液用氮吹仪吹干后定容待测。

2.3.4 标准溶液的配制

分别准确称取2,4-二氯苯氧乙酸、2,4,5-三氯苯氧乙酸10 mg(精确至0.00001 g),用丙酮溶解定容至10 mL,得到浓度为1000 mg/L的标准储备溶液,用丙酮将2种标准储备溶液稀释到浓度为10 mg/L的混合标准工作液待用。

2.3.5 样品溶液的制备

准确称取待测样品5 g(精确至0.01 g),置于100 mL钢杯中,加入10 mL无水乙醇、10 mL硫酸溶液(1:9, V/V)、5 g氯化钠和50 mL二氯甲烷,棒状均质器进行均质(刀头提前用10 mL二氯甲烷清洗)。过滤装置过滤(必要时进行抽滤,10 mL二氯甲烷清洗滤渣),将滤液收集于250 mL分液漏斗中,再加入50 mL 10%(质量分数)的氯化钠溶液,用1 mol/L的氢氧化钠溶液调节pH值,使水相的pH值大于12,对于极易乳化的样品可再补加3 g氯化钠,或可用电热丝加热带进行加热破乳。振荡3 min,静置分层,弃去二氯甲烷层,用30 mL二氯甲烷洗涤水层,弃去二氯甲烷层,向水相中加入硫酸溶液(1:9, V/V)进行酸化,调节pH值小于2。分别用50 mL和40 mL二氯甲烷提取水相,合并二氯甲烷收集于200 mL旋转蒸发瓶中浓缩旋干,再向蒸发瓶中加入3 mL三氟化硼乙醚-甲醇溶液(1:4, V/V),密封,在60℃水浴中加热1.5 h,取出冷却至室温。Florisil柱提前用10 mL正己烷活化,将上述冷却液全部转入Florisil柱中,流出液弃去,加入20 mL正己烷淋洗,流出液弃去,加入20 mL乙醚-己烷溶液(1:49, V/V)进行洗脱,流出液全部收集。流出液经氮吹仪吹干后,正己烷定容至2 mL,经GC-MS分析测定。

3 结果与分析

3.1 仪器条件的优化

3.1.1 色谱柱的选择

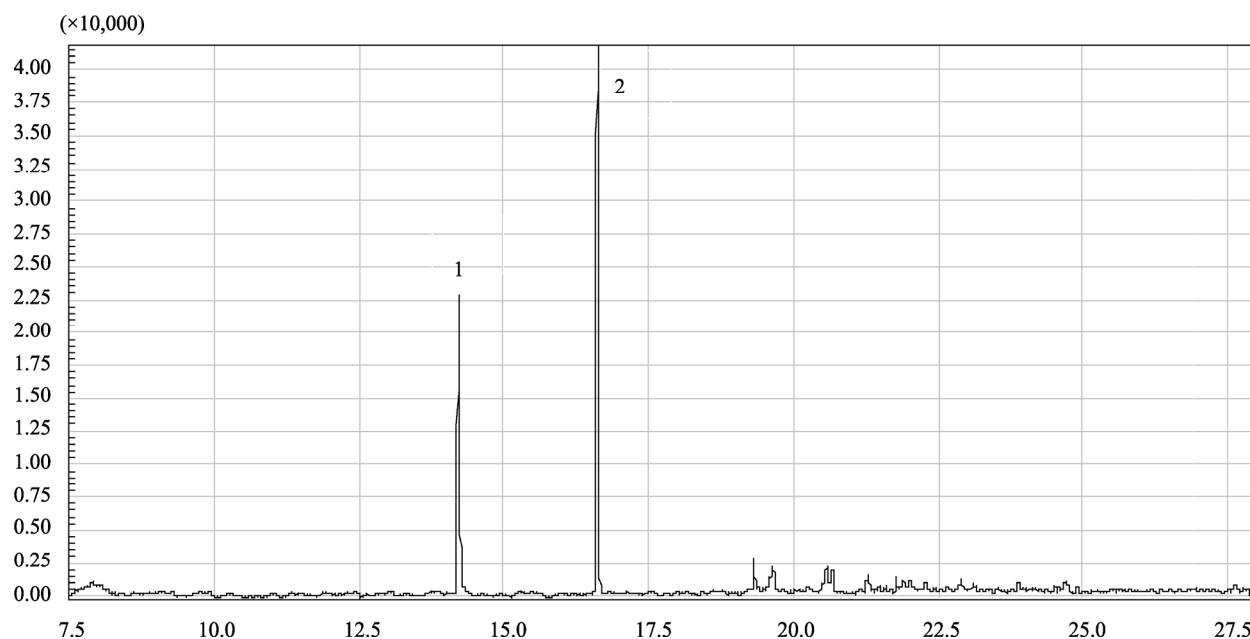
实验室比较了不同规格的色谱柱,常用的有DB-5MS、HP-5MS、DB-1、HP-1MS、填充柱等,考虑到衍生产物属于甲酯化产物,存在一定的挥发性和极性,故选择HP-5MS作为本实验分析用色谱柱。

3.1.2 气相条件的优化

进样口温度应接近于或略高于样品中目标物的沸点,因此进样口温度设置为260℃。分流进样适合于浓度很高的极易挥发样品,包括液体或气体样品,但考虑到2,4-二氯苯氧乙酸甲酯和2,4,5-三氯苯氧乙酸甲酯的沸点较低,且属于痕量分析,故采用不分流进样方式,2 min后目标物均已气化完全,打开分流阀和隔垫吹扫阀进入分流方式。程序升温进样适合于大部分样品的分析,尤其是在开发方法或筛选样品时,同时程序升温很适合分析多组分样品,通过温度随时间的改变,能够使相应组分在最佳的条件下进行出峰、分离,因为实验对象均为含油量高的油料作物,干扰组分较多,故选择程序升温。

3.1.3 质谱条件的优化

2,4-二氯苯氧乙酸甲酯和2,4,5-三氯苯氧乙酸甲酯的总离子流图和质谱图分别见图1~图3。其中,图2和图3中,横坐标代表质荷比(m/z),即带电粒子的质量数(单位为au)与电荷数(单位为e)之比,无量纲;纵坐标代表相对离子丰度,用于描述离子相应强度,即以离子响应强度最大



注: 1: 2,4-二氯苯氧乙酸甲酯; 2: 2,4,5-三氯苯氧乙酸甲酯。

图1 2种农药的总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of two pesticides

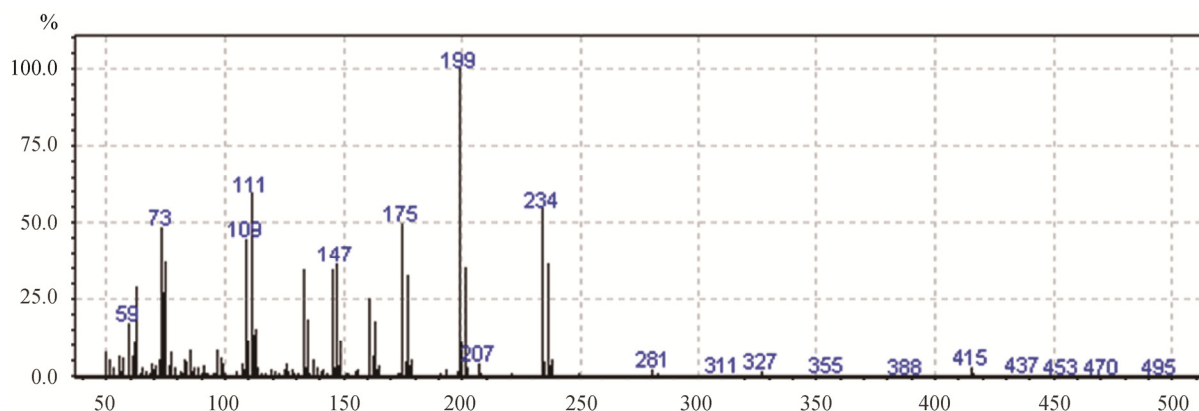


图2 2,4-二氯苯氧乙酸甲酯的质谱图

Fig. 2 Mass spectrogram of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid methyl ester

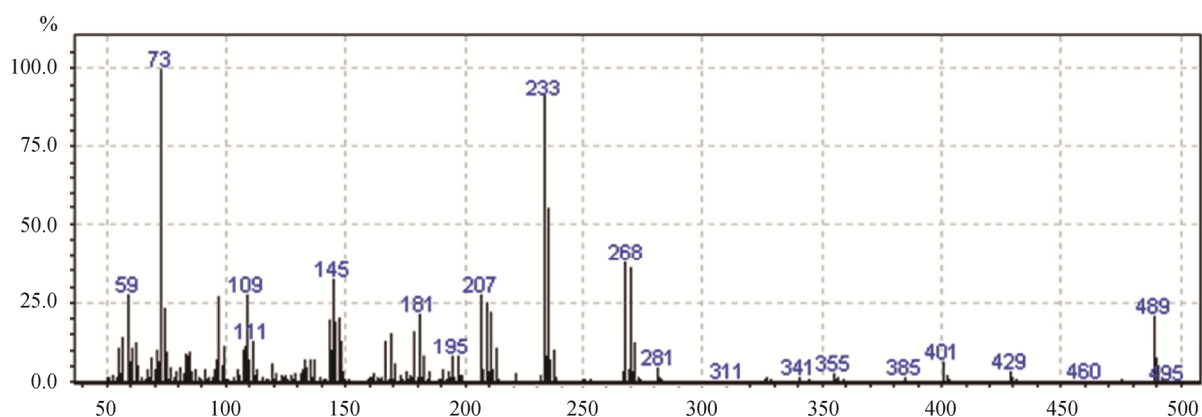


图3 2,4,5-三氯苯氧乙酸甲酯的质谱图

Fig. 3 Mass spectrogram of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid methyl ester

的峰为基峰, 其强度为 100%, 其他离子峰强与之比例为相对丰度, 单位为%。选择离子监测参数: 2,4-二氯苯氧乙酸甲酯的定量离子为 236.00(100%), 定性离子为 234.00(125%); 2,4,5-三氯苯氧乙酸甲酯的定量离子为 270.00(100%), 定性离子为 268.00(101%)。这种选择定性离子和定量离子的方式, 是考虑了质荷比较小的离子碎片相对于质荷比较大的离子碎片, 更容易受到基质中某些未知成分的干扰, 从而影响结果的定性和定量分析, 故而选择质荷比相对较大的离子作为定量离子, 质荷比较小的离子作为定性离子。

3.2 全自动固相萃取条件的优化

3.2.1 固相萃取小柱的选择

对于固相萃取实验, 固相萃取小柱的选择至关重要, 分别采用 C_{18} 柱、PSA 柱和 Florisil 柱进行实验, 结果发现 C_{18} 和 PSA 有较高的回收率, 但是样品净化效果不佳, Florisil 柱属于复合硅胶柱, 能有效去除样品中的植物性油脂, 净化效果良好, 而且回收率较高, 故选择 Florisil 柱为本实验的固相萃取小柱。

3.2.2 全自动固相萃取仪参数的优化

由于样品溶液的粘度较大, 吸样速度过快会产生气泡, 定量不准, 吸样过慢又会影响工作效率, 因此对吸样速度进行优化, 结果表明当吸样速度为 3 mL/min 时, 不会产生气泡, 故选 3 mL/min 为吸样速度; 同时为了让样品能更好地保留在固相萃取小柱中, 对排样速度进行了优化, 为 2 mL/min。其他全自动固相萃取仪参数参考厂家推荐的参数进行实验。

为了能有效地分离目标物和样品中的杂质, 洗脱液的洗脱浓度非常重要, 洗脱液极性较低, 目标物保留在固相萃取小柱中, 不能洗脱下来; 洗脱液极性较高, 目标物和杂质一起被洗脱下来, 造成仪器的污染。实验分别采用体积比(V/V)分别为 1:19、1:49 和 1:99 的乙醚-己烷溶液为洗脱液洗脱样品, 当使用 1:99 的洗脱液时, 目标物回收率不高, 说明仍有保留在固相萃取小柱中; 当使用 1:19 的洗脱液时, 目标物回收率高, 但是很多杂质也被洗脱下来, 影响目标物定性定量和造成仪器的污染; 当使用 1:49 的洗脱液时, 目标物回收率高, 且杂质仍保留

在固相萃取小柱中, 没有被一起洗脱下来, 目标物和杂质得到了很好的分离, 故实验选用体积比=1:49 的乙醚-己烷溶液作为洗脱液。

3.3 方法学实验

3.3.1 标准曲线及方法的检出限和定量限

用移液枪吸取适量的混标溶液, 用正己烷配制成 10.0、50.0、100.0、500.0、1000.0 µg/L 的标准系列, 以目标物的峰面积为纵坐标, 目标物的浓度为横坐标进行回归分析, 得到线性回归方程及相关系数(见表 1)。

用空白花生作为基质, 添加不同量的标准品, 按照 2.3.5 中方法进行前处理后测定, 以 $S/N=3$ 为检出限, $S/N=10$ 为定量限(见表 1)。

由表 1 可知, 2 种化合物的线性相关性良好, 相关系数 r 值均大于 0.999。2,4-二氯苯氧乙酸和 2,4,5-三氯苯氧乙酸

的检出限(limit of detection, LOD)分别为 1.132 µg/kg 和 1.040 µg/kg, 定量限(limit of quantitation, LOQ)分别为 3.396 µg/kg 和 3.120 µg/kg。

3.3.2 方法的回收率和精密度

分别称取花生、大豆、芝麻空白样品, 各自添加标准溶液制备 20、50、100 µg/kg 3 个不同浓度水平的添加样品, 每种样品的每个添加浓度水平分别平行做 6 次添加, 按照 2.3.5 中的方法进行前处理并进行测定, 计算 2 种农药的平均回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD), 结果见表 2~表 4。由表 2~表 4 可知, 2 种农药在 3 种不同基体中的 3 个不同添加浓度水平下的平均回收率在 73.6%~100.8%之间, 相对标准偏差在 3.31%~7.68%之间。图 4、图 5 分别为花生、大豆、芝麻的空白样品谱图和加标样品谱图。

表 1 2 种农药的线性方程、线性范围、相关系数、检出限及定量限
Table 1 Linear equations, linear ranges, correlation coefficients, LODs and LOQs of 2 kinds of pesticides

农药名称	线性方程	线性范围(µg/L)	相关系数(r)	LOD(µg/kg)	LOQ(µg/kg)
2,4-二氯苯氧乙酸	$Y = 175.165X + 0.254$	10~1000	0.99997	1.132	3.396
2,4,5-三氯苯氧乙酸	$Y = 152.792X + 0.389$	10~1000	0.99999	1.040	3.120

表 2 花生中 2 种农药的回收率和精密度($n=6$)
Table 2 Recoveries and precisions of 2 kinds of pesticides in peanut ($n=6$)

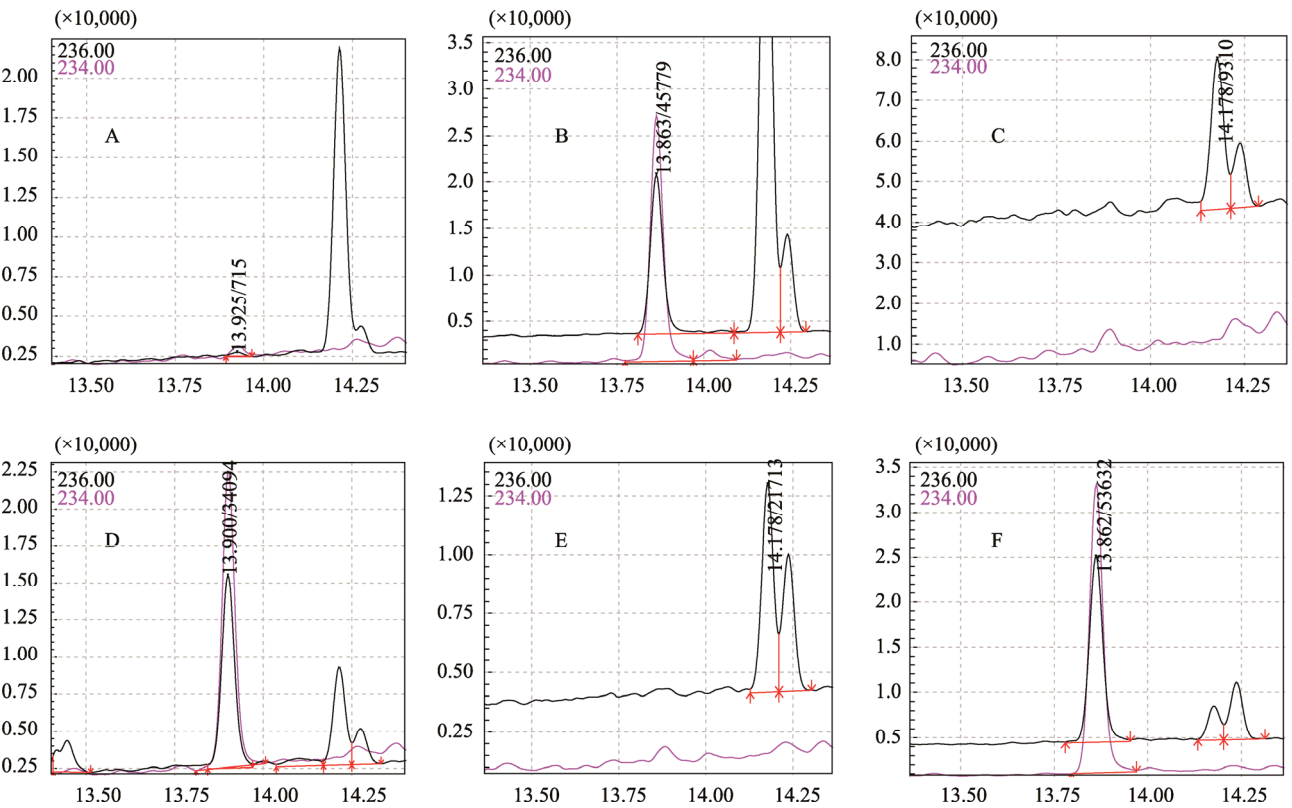
农药名称	本底值(µg/kg)	添加值(µg/kg)	平均实测值(µg/kg)	平均回收率(%)	RSD(%)
2,4-二氯苯氧乙酸甲酯	0	20.0	15.64	78.2	7.42
	0	50.0	41.60	83.2	5.93
	0	100.0	95.34	95.3	3.75
	0	20.0	15.59	78.0	6.77
2,4,5-三氯苯氧乙酸甲酯	0	50.0	40.94	81.9	4.96
	0	100.0	93.35	93.4	4.35

表 3 大豆中 2 种农药的回收率和精密度($n=6$)
Table 3 Recoveries and precisions of 2 kinds of pesticides in soybean ($n=6$)

农药名称	本底值(µg/kg)	添加值(µg/kg)	平均实测值(µg/kg)	平均回收率(%)	RSD(%)
2,4-二氯苯氧乙酸甲酯	0	20.0	15.89	79.5	6.60
	0	50.0	42.50	85.0	6.21
	0	100.0	89.56	89.6	3.49
	0	20.0	16.57	82.9	6.52
2,4,5-三氯苯氧乙酸甲酯	0	50.0	46.43	92.9	4.32
	0	100.0	96.85	96.9	3.93

表 4 芝麻中 2 种农药的回收率和精密度($n=6$)
Table 4 Recoveries and precisions of 2 kinds of pesticides in sesame ($n=6$)

农药名称	本底值($\mu\text{g/kg}$)	添加值($\mu\text{g/kg}$)	平均实测值($\mu\text{g/kg}$)	平均回收率(%)	RSD(%)
2,4-二氯苯氧乙酸甲酯	0	20.0	14.72	73.6	7.68
	0	50.0	38.81	77.6	5.11
	0	100.0	90.67	90.7	3.96
	0	20.0	15.02	75.1	7.06
2,4,5-三氯苯氧乙酸甲酯	0	50.0	46.58	93.1	5.22
	0	100.0	100.77	100.8	3.31



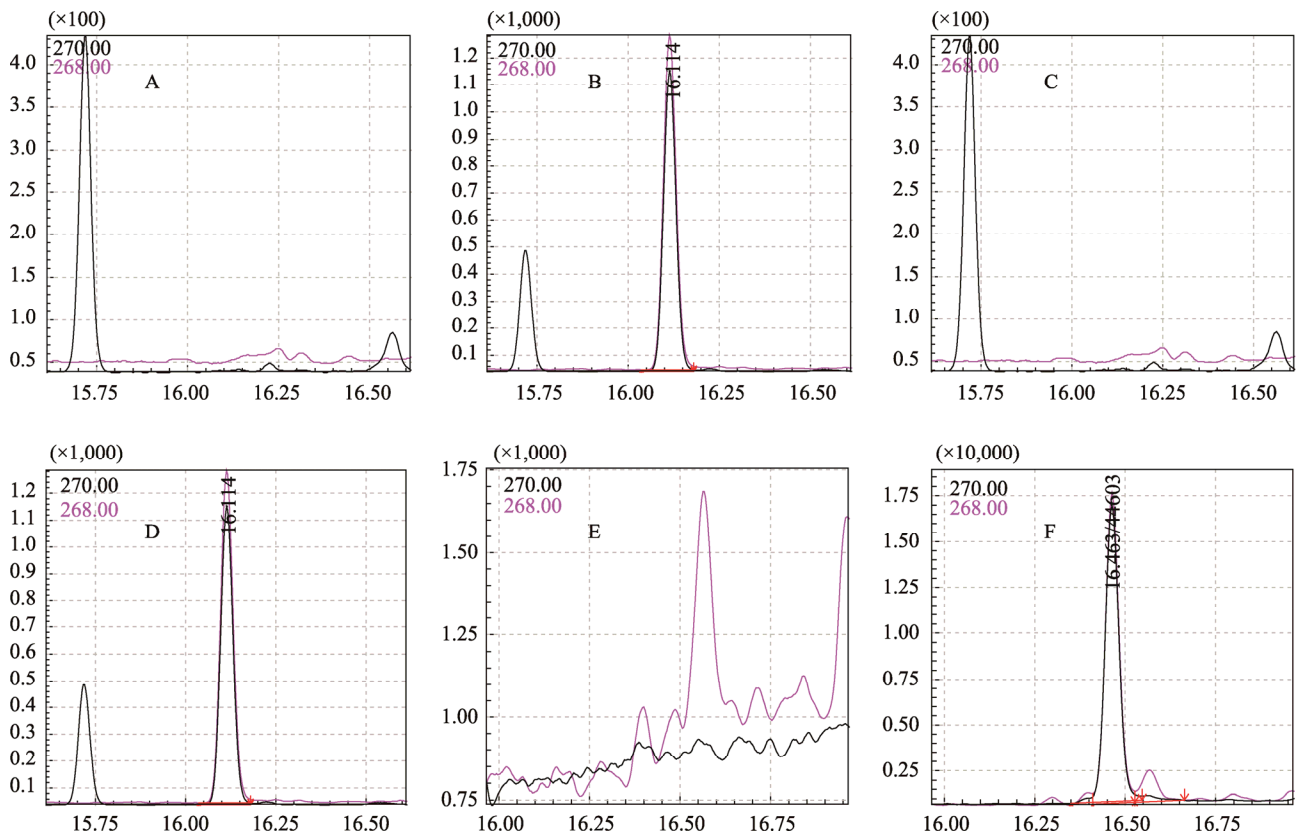
注: A:花生空白样品; B:2,4-D 浓度为 50 $\mu\text{g/kg}$ 的花生加标样品; C:大豆空白样品; D:2,4-D 浓度为 50 $\mu\text{g/kg}$ 的大豆加标样品; E:芝麻空白样品; F:2,4-D 浓度为 50 $\mu\text{g/kg}$ 的芝麻加标样品。

图 4 2,4-D 的样品色谱图
Fig. 4 Chromatograms of samples containing 2,4-D

3.3.3 样品检测

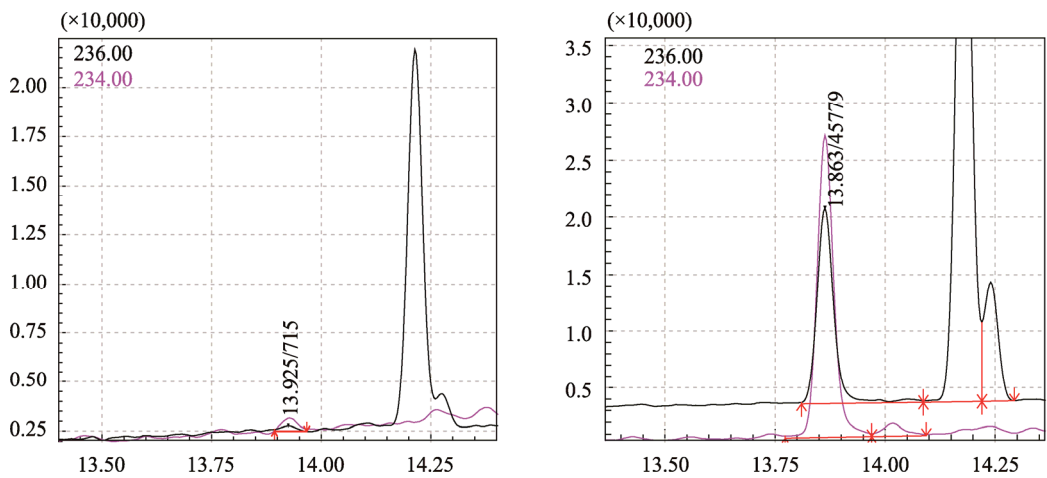
随机选取了市场上的花生、大豆、芝麻各 10 份样品进行检测,均未检出 2 种农药。分别选取每类样品中的一个进行基质后加标干扰实验,图 6 为花生的未知样品和基

质后加标样品的谱图。结果表明,即使经过全自动固相萃取净化,花生的基质比较复杂,干扰依然存在,但是不影响样品的检测。



注: A:花生空白样品; B:2,4,5-T 浓度为 50 $\mu\text{g/kg}$ 的花生加标样品; C:大豆空白样品; D:2,4,5-T 浓度为 50 $\mu\text{g/kg}$ 的大豆加标样品; E:芝麻空白样品; F:2,4,5-T 浓度为 50 $\mu\text{g/kg}$ 的芝麻加标样品。

图 5 2,4,5-T 的样品色谱图
Fig. 5 Chromatograms of samples containing 2,4,5-T



注: A:花生空白样品; B:2,4-D 浓度为 50 $\mu\text{g/kg}$ 的花生后加标样品。

图 6 花生的色谱图
Fig. 6 Chromatograms of peanut

4 结 论

本文采用气质联用法同时测定花生、大豆和芝麻 3 种

油料作物中 2,4-二氯苯氧乙酸和 2,4,5-三氯苯氧乙酸的残留量。采用全自动固相萃取仪对样品进行净化, 实现了样品前处理的自动化操作, 可以提高工作效率。该方法样品

前处理净化效果好,交叉污染少;在线性范围内,具有良好的线性相关性,回收率高,重现性好,气质联用选择离子扫描模式进行检测,外标法定量,可以实现快速、同时检测。

参考文献

- [1] 常宇文, 吴晓宗, 李伟, 等. 凝胶渗透色谱-气相色谱法测定豆芽中 2,4-二氯苯氧乙酸残留量[J]. 食品工业科技, 2007, 28(12): 203-205.
Chang YW, Wu XZ, Li W, *et al.* Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid residues in bean sprout by gas chromatography with gel chromatography [J]. Sci Technol Food Ind, 2007, 28(12): 203-205.
- [2] 杜黎明, 许庆琴. 气相色谱法直接测定植物生长素[J]. 色谱, 2000, 18(2): 160-161.
Du LM, Xu QQ. Study on the direct determination of auxins by gas chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2000, 18(2): 160-161.
- [3] 杨挺, 芦晓红, 皇甫伟国. 柱前衍生-气相色谱法测定柑橘中 2,4-D 残留量研究初报[J]. 中国农学通报, 2006, 22(10): 330-333.
Yang T, Lu XH, Huangfu WG. Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid residue in orange by GC with pre-column derivatization [J]. Chin Agric Bull, 2006, 22(10): 330-333.
- [4] 黄诚, 薛荣旋. 二氯甲烷萃取气相色谱法测定生活饮用水中的 2,4-滴和灭草松[J]. 环境卫生学杂志, 2004, 4(1): 81-84.
Huang C, Xue RX. Determination of 2, 4-D and bentazone in drinking water by gas chromatography with dichloromethane extraction [J]. J Environ Hyg, 2004, 4(1): 81-84.
- [5] 马瑜璐, 朱斌, 徐昕荣, 等. HPLC 法检测豆芽、芒果、番茄中 2, 4-二氯苯氧乙酸的残留量[J]. 广东化工, 2013, 40(15): 166-167.
Ma YL, Zhu B, Xu XR, *et al.* Determination of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid residue in bean sprouts, mango and tomato using high performance liquid chromatography [J]. Guangdong Chem Ind, 2013, 40(15): 166-167.
- [6] 陈君, 安东各, 许莉, 等. 豆芽中甲硝唑、多菌灵、赤霉素、6-苄基腺嘌呤、2,4-二氯苯氧乙酸的定量检测[J]. 化学通报, 2014, 77(9): 916-918.
Chen J, An DG, Xu L, *et al.* Simultaneous quantitative detection of metronidazole, carbendazim, gibberellic acid, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, and 6-benzyladenine in bean sprout [J]. Chem Bull, 2014, 77(9): 916-918.
- [7] 夏慧, 陆自强, 杨益众. 高效液相色谱法测定豆芽中 2, 4-二氯苯氧乙酸残留[J]. 扬州大学学报(农业与生命科学版), 2011, 32(4): 86-89.
Xia H, Lu ZQ, Yang YZ. Determination of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid residues in bean sprout samples by high performance liquid chromatography [J]. J Yangzhou Univ (Agric Life Sci Ed), 2011, 32(4): 86-89.
- [8] 郑志福, 郭佳莉. 固相萃取-高效液相色谱法测定芦柑 2,4-D 残留[J]. 化学工程与装备, 2014, (9): 193-196.
Zheng ZF, Guo JL. Solid phase extraction coupled with HPLC for the determination of 2, 4-d residues in citrus [J]. Chem Eng Eq, 2014, (9): 193-196.
- [9] Cai YP, Sun ZW, Wang XY, *et al.* Determination of plant growth regulators in vegetable by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with isotop-coded derivatization [J]. Chin J Anal Chem, 2015, 43(3): 419-423.
- [10] Sannino A, Bolzoni L, Bandini M. Application of liquid chromatography with electrospray tandem mass spectrometry to the determination of a new generation of pesticides in processed fruits and vegetables [J]. J. Chromatogr A, 2004, 1036(2): 161-169.
- [11] 刘春生, 罗海英, 洗燕萍, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定豆芽中 7 种药物残留[J]. 质谱学报, 2014, 35(4): 302-310.
Liu CS, Luo HY, Xian YP, *et al.* Determination of seven drug residues in bean sprouts by UPLC-MS/MS [J]. J Chin Mass Spectrom Soc, 2014, 35(4): 302-310.
- [12] 王远, 邢丽杰, 向晓黎, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定葡萄中 8 种植物生长调节剂的残留量[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(15): 247-251, 263.
Wang Y, Xing LJ, Xiang XL, *et al.* Determination of eight plant growth regulator residues in grape by UPLC-MS/MS [J]. J Anhui Agric Sci, 2015, 43(15): 247-251, 263.
- [13] 丁丽, 曾绍东, 魏晓奕, 等. 超高效液相色谱-质谱法测定豆芽中多菌灵、2,4-二氯苯氧乙酸、恩诺沙星残留[J]. 食品科学, 2014, 35(22): 169-175.
Ding L, Zeng SD, Wei XY, *et al.* Determination of carbendazim, 2,4-D and enrofloxacin residues in bean sprouts by UPLC-MS/MS [J]. J Food Sci, 2014, 35(22): 169-175.
- [14] 程盛华, 杨春亮, 曾绍东, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定豆芽中 10 种植物生长剂和杀菌剂[J]. 食品工业科技, 2016, 37(12): 53-59.
Cheng SH, Yang CL, Zeng SD, *et al.* Simultaneous determination of ten plant growth regulators and fungicides in bean sprouts using QuEChERS-UPLC-MS/MS [J]. J Sci Technol Food Ind, 2016, 37(12): 53-59.
- [15] 刘峰, 徐飞, 高贵桃. QuEChERS 提取-高效液相色谱串联质谱法测定水果中的 6 种植物生长调节剂[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(14): 2009-2012.
Liu F, Xu F, Gao GT. Determination of 6 plant growth regulator residues in fruits by QuEChERS-UPLC-MS/MS [J]. J Chin Health Lab Technol, 2016, 26(14): 2009-2012.

(责任编辑: 姜 珊)

作者简介



赵 健, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: funloving_king@163.com