

固相萃取-气相色谱-质谱联用法检测啤酒中酰胺类除草剂及其中间体物质

蒲建宇, 连玉晶, 王明辉, 陈佳楠, 王明林*

(山东农业大学食品科学与工程学院, 泰安 271000)

摘要: **目的** 建立固相萃取-气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)建立同时测定啤酒中 8 种酰胺类除草剂和 2 种芳香胺的分析方法。**方法** 稀释过的样品, 经活化后的 C₁₈ 固相萃取小柱吸附, 用乙腈-甲苯(3:1, V:V)的混合溶液洗脱, DB-5 MS 石英毛细管柱分离以及 GC-MS 的定性和定量分析。**结果** 在线性范围 0.1~20 µg/L 内, 本方法的线性关系良好, 检出限为 2.37~10.28 ng/L。在 3 个加标浓度(0.1、1 和 10 µg/L)下, 回收率在 92.1%~113.9%之间, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 2.6%~5.4%之间。将所建立的方法对其他 3 种啤酒进行了检验, 未检出 10 种目标物。**结论** 本研究建立的方法操作简单、回收率高、准确度高, 可以应用到检测啤酒中酰胺类除草剂及其中间体物质。

关键词: 酰胺类除草剂; 芳香胺; 气相色谱-质谱联用法; 固相萃取; 啤酒

Simultaneous detection of amide herbicides and their intermediates in beer by solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry

PU Jian-Yu, LIAN Yu-Jing, WANG Ming-Hui, CHEN Jia-Nan, WANG Ming-Lin*

(College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an 271000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneous determination of 8 kinds of amide herbicides and 2 kinds of aromatic amines in beer by solid-phase extraction (SPE) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Methods** The diluted samples were absorbed by activated C₁₈ solid-phase extraction column. Then they were eluted by a mixed solution of acetonitrile-toluene (3:1, V:V), and separated by DB-5 MS quartz capillary column. GC-MS was used for qualitative and quantitative analysis. **Results** In the range of 0.1-20 g/L, this method had good linear relationships and the limits of detection were 2.37-10.28 ng/L. At the spiked levels of 0.1, 1 and 10 µg/L, the average recoveries were 92.1%-113.9%, and relative standard deviations (RSDs) were 2.6%-5.4%. The developed method had been applied to detect another three brands of beer, but none of the targets had been detected. **Conclusion** The established method is simple, with high recovery and high accuracy, which can be applied to detect amide herbicides and their intermediates in beer.

KEY WORDS: amide herbicides; aromatic amines; gas chromatography-mass spectrometry; solid phase extraction; beer

*通讯作者: 王明林, 博士, 教授, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: mlwang@sdau.edu.cn

*Corresponding author: WANG Ming-Lin, Ph.D, Professor, College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an 271000, China. E-mail: mlwang@sdau.edu.cn

1 引言

啤酒口味独特且含有特殊的营养物质, 颇受世界各国人民的喜爱, 而中国多年来产销量位居世界第一, 成为了世界最大的啤酒市场^[1]。由于啤酒以大麦、大米、玉米等作物为主要原料, 有可能受到田间农药残留的影响^[2-5]。在2016年2月, 14款最受欢迎的德国黑啤被查出含有除草剂草甘膦^[6,7]。而在我国啤酒原料产区广泛使用的农药中, 还包括酰胺类除草剂, 但其相关检测方法都是针对于大麦^[8-10], 这不利于啤酒成品安全的监管, 尤其是进出口啤酒的检测。

当下产量较大的酰胺类除草剂有甲草胺、乙草胺、丁草胺、丙草胺、异丙草胺、异丙甲草胺、敌稗、杀草丹等。其中, 乙草胺、异丙甲草胺和异丙草胺的中间体是2-甲基-6-乙基苯胺(2-ethyl-6-methylaniline, MEA), 甲草胺、丙草胺和丁草胺的中间体是2,6-二乙基苯胺(2,6-dimethylaniline, DEA)^[10-12]。这2种苯胺类物质也可以在某些微生物降解作用下, 由部分酰胺类除草剂矿化降解生成^[13-15]。两类物质均有很强的毒性^[15-18], 并可能以农药喷洒、土壤残留以及农药生产企业造成的水源污染^[14,19]等方式影响到农作物生产, 进而威胁人体健康。因此, 如何建立同时检测啤酒中的农药及其中间体(亦是降解产物)的相关方法就显得十分重要。

目前, 国内外现有的酒类农残分析方法大多针对葡萄酒、果酒、白酒等, 对啤酒的相关检测方法报道较少^[20,21], 并且都未涉及酰胺类除草剂和苯胺类中间体。基于这2类目标物水体中的检测方法^[22-25], 同时参考水体中前处理的方法^[25-30]及啤酒中含有大量糖分、色素等物质的特殊情况^[20], 本研究使用简洁、不易受干扰、回收率较高的固相萃取技术结合灵敏度较高的气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS), 同时对这2类物质(即8种农药和2种中间物质)进行检测, 以期对啤酒中酰胺类除草剂及其中间物质物质的检测提供技术支持。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

实验分析所用苯胺类、酰胺类标准品: MEA(纯度为98.5%)、DEA(纯度为99.0%)、甲草胺(纯度为99.5%)、乙草胺(纯度为99.0%)、丙草胺(纯度为99.0%)、丁草胺(纯度为99.0%)、异丙甲草胺(纯度为99.0%)、异丙草胺(纯度为99.0%)、敌稗(纯度为99.0%)、杀草丹(纯度为98.0%)(德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); 甲醇、乙腈、二氯甲烷、丙酮、氯仿、乙酸乙酯、乙醚(色谱纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 氢氧化钠、浓磷酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 0.45 μm 有机滤膜(英国津隆有限公司)。

Waters Sep-pak C₁₈ 固相萃取小柱(500 g/6 mL, 美国 Waters 公司); Poly-Sery PSD 固相萃取小柱(500 g/6 mL, 德国 CNW 公司); Waters Oasis HLB 固相萃取小柱(500 g/6 mL, 美国 Waters 公司)。

雪花啤酒(华润雪花啤酒有限公司); 青岛啤酒(青岛啤酒股份有限公司); 天地爽啤酒(山东泰山啤酒有限公司); 费尔德堡小麦啤酒(德国 TCB 集团)。

2.2 实验仪器

GC/MS-QP2010 Plus(日本岛津公司); Auto SPE-06C 全自动固相萃取仪(睿科仪器有限公司); NE-1001 旋转蒸发器(日本东京理化器械株式会社); QL-861 涡旋振荡器(江苏其林贝尔仪器有限公司); KQ-250DB 超声仪(昆山市超声仪器有限公司); Milli-Q 高纯水发生器(美国 Millipore 公司); AEG-220 电子天平(日本岛津公司)。

2.3 标准溶液的配制

分别准确称取单个农药标准品 0.01 g(精确至 0.0001 g)于 10 mL 容量瓶中, 用丙酮定容至刻度。所有标准品密封 0~4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存。移取一定量的单个农药标准品储备溶液于 10 mL 容量瓶中, 用丙酮(色谱纯)定容至刻度。混合标准溶液 0~4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存, 可使用 1 个月。

2.4 样品前处理

将雪花啤酒过 0.45 μm 滤膜后, 准确量取 40 mL, 加入 160 mL 去离子水, 配成 200 mL 混合溶液; 依次分别用甲醇、纯净水对 C₁₈ 小柱进行活化, 使每种溶液在小柱内停留 3~4 min 以湿润小柱。将 200 mL 待测溶液先调 pH 值为 7 左右, 摇匀上柱, 待水样全部通过小柱后, 继续抽空约 10 min 以除去水分。然后用 8 mL 的混合液(乙腈: 甲苯=3:1, V:V)淋洗小柱, 流速为 4 mL/min, 合并淋洗液于试管内。将液体转移至圆底烧瓶, 旋蒸干后取 1 mL 的丙酮洗涤烧瓶, 然后将液体移入进样小瓶, 再取 1 μL 待 GC-MS 测定。

2.5 GC-MS 条件

2.5.1 色谱条件

色谱柱: DB-5 MS 石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.32 mm, 0.25 μm); 柱温: 初始温度: 70 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 又以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 270 $^{\circ}\text{C}$, 保持 12 min; 检测器温度: 280 $^{\circ}\text{C}$; 载气: 高纯 N₂, 流速: 3 mL/min, 尾吹气 30 mL/min; 进样口温度: 230 $^{\circ}\text{C}$; 分流比为 1:10; 进样量为 1 μL 。

2.5.1 质谱条件

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$; 接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$; 四极杆温度: 150 $^{\circ}\text{C}$; 离子源: EI; 扫描范围 m/z 50~400; 电子能量: 70 eV; 溶剂延迟时间 2.5 min。

3 结果与分析

3.1 仪器条件的优化

3.1.1 色谱条件的优化

根据 8 种酰胺类物质和 2 种苯胺类中间体的结构和性质选择了 DB-5MS 毛细管色谱柱并优化柱升温程序等色谱条件, 将 10 种目标化合物有效地进行分离。如图 1 总离子流色谱图所示, 分析物具有良好的色谱行为, 避免了相互之间的定性定量干扰, 因此不需要去衍生化。

3.1.2 质谱条件的优化

将 10 种目标化合物的溶剂标准溶液在 m/z 50~400 范围内进行全扫描, 获得总离子流色谱图 (total ions chromatogram, TIC) 和 SIM 模式中各种农药的保留时间。根据保留时间选取 SIM 扫描时间段: 第 1~2 号农药扫描时间段为 3.5~5.0 min, 第 3~6 号农药扫描时间段为 9.0~10.5 min, 第 7~8 号农药扫描时间段为 10.5~12.0 min, 第 9~10 号农药扫描时间段为 13.0~15.0 min。在每种农药的质谱图中, 选择 2 种离子作为定性、定量离子, 定量离子是相对丰度为 100% 的离子, 定性离子为丰度相对较高、碎片质量较大且相互干扰少的特征离子。根据保留时间和离子丰度定性, 根据定量离子的峰面积定量。SIM 模式具体参数见表 1。

3.2 前处理条件的优化

影响固相萃取的因素主要有样品体积、固相萃取小柱、洗脱溶剂及比例、洗脱体积、上样速率、洗脱速率和 pH。探究了不同样品体积对 10 种目标物的影响。结果表明, 在 50~200 mL 加入相同质量的目标物对萃取结果没有明显的

表 1 10 种目标物的保留时间、定性离子和定量离子
Table 1 Retention time, quantitative ions and qualitative ions for the 10 kinds of target objects standard

目标物		保留时间 (min)	定量离子	定性离子
1	MEA	4.082	120	135
2	DEA	4.616	134	149
3	敌稗	9.488	161	163
4	乙草胺	9.685	146	59
5	甲草胺	9.949	160	45
6	异丙草胺	10.18	146	162
7	异丙甲草胺	11.097	162	238
8	杀草丹	11.348	72	100
9	丁草胺	13.315	176	160
10	丙草胺	13.736	238	176

影响。但在实际样品检测中为了获得更高的富集倍数, 所以选择 200 mL。

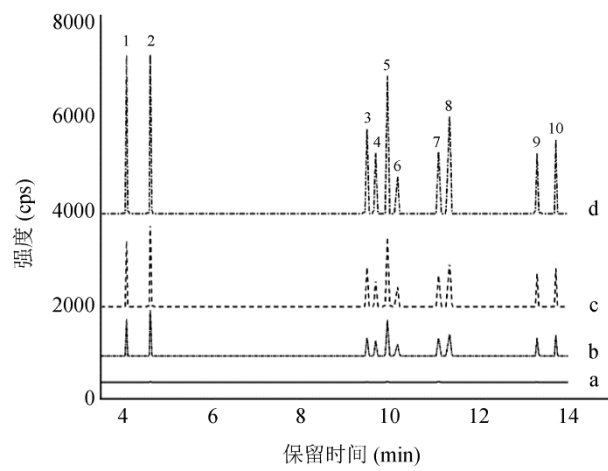
固相萃取小柱由于不同的填料, 对这 10 种目标物有不同的吸附能力。如图 2 所示, 分别用 C_{18} 固相萃取小柱、Waters Oasis HLB 固相萃取小柱和 Poly-Sery PSD 固相萃取小柱进行萃取。实验结果证明, C_{18} 固相萃取小柱对 10 种目标物都有较好的吸附能力, 萃取效果最好。

由于 2 类目标物的极性有一定的差异, 考察了用二氯甲烷、丙酮、乙酸乙酯、乙醚和甲醇洗脱对其萃取效果的影响。结果如图 3 显示, 回收率都不理想。在图 4 中, 研究了用不同比例的乙腈和甲苯搭配洗脱对其萃取的影响, 分别为乙腈、乙腈-甲苯(3:1, V:V)、乙腈-甲苯(1:1, V:V)、乙腈-甲苯(1:3, V:V)和甲苯。萃取结果显示, 乙腈-甲苯(3:1, V:V)的洗脱效率最高。

考察了萃取体积在 2~10 mL 对这 2 种苯胺类中间体和 8 种酰胺类除草剂的洗脱效果。当萃取溶剂体积超过 8 mL 的时候, 回收率不再有明显的升高, 为了避免浪费, 因而将其定为最佳值。

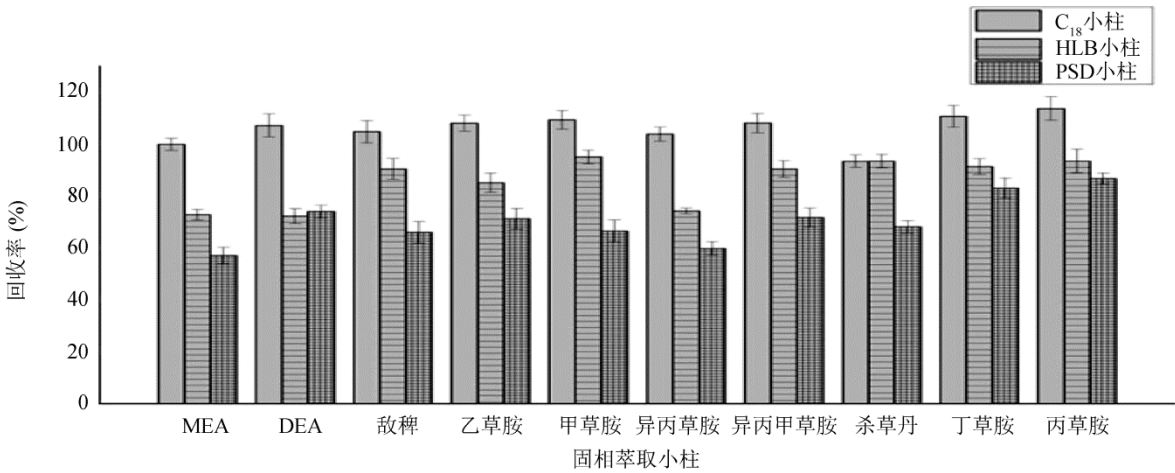
研究了 pH 在 3~11 对回收率的影响。萃取结果如图 5 所示, 10 种目标物在 pH 范围内展现的趋势并不同。其中, 甲草胺、乙草胺、异丙甲草胺和丙草胺的回收率随着 pH 的增加而减少; MEA 和 DEA 的回收率随着 pH 的增加而增加; 杀草丹的回收率在 pH 3~7 范围内不变, 在 pH 大于 7 时逐步减少; 敌稗、异丙草胺和丁草胺的回收率在 pH 3~5 范围内逐步增加, 在 pH 5~7 范围内不变, 在 pH 大于 7 时, 回收率逐渐下降。实验结果与相关文献基本一致^[31-35], 经过综合考虑, 当 pH 为 7 时, 10 种目标物均有相对理想的回收率, 所以定其为最佳值。

探索了 5~13 mL/min 的上样速率对目标物的影响。上



注: (a)空白, (b)50 µg/L, (c)100 µg/L, (d)200 µg/L 混合标准溶液;
1.MEA; 2.DEA; 3. 敌稗; 4. 乙草胺; 5. 甲草胺; 6. 异丙草胺;
7. 异丙甲草胺; 8. 杀草丹; 9.丁草胺; 10. 丙草胺

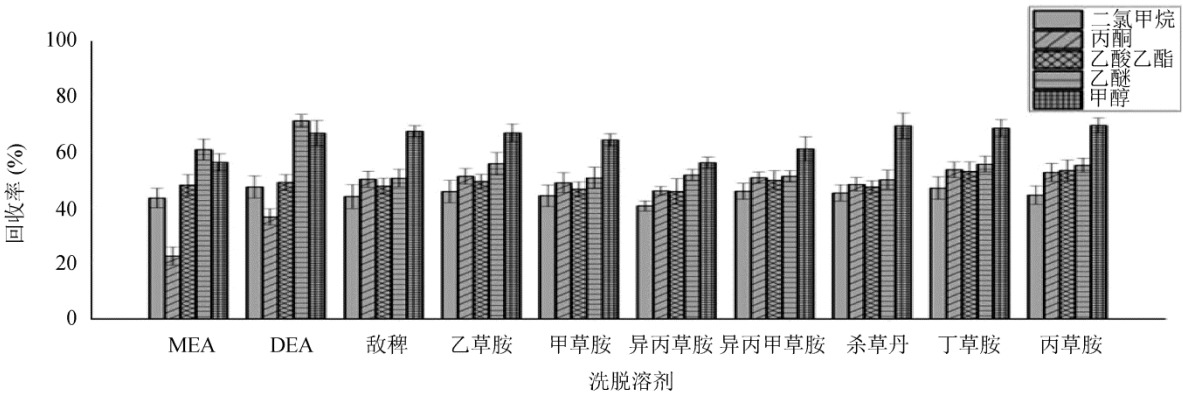
图 1 10 种目标物不同浓度的混合标准溶液的总离子流色谱图
Fig. 1 Total ions chromatograms of mixture of 10 kinds of target objects standard with different concentrations



注: 萃取条件: 啤酒体积, 200 mL; 洗脱溶剂, 乙腈-甲苯(3:1); 洗脱溶剂体积, 8 mL; 啤酒 pH, 7; 上样速率, 7 mL/min; 洗脱速率, 4 mL/min。

图 2 10 种目标物在不同固相萃取柱下的回收率(n=3)

Fig. 2 Recoveries of 10 kinds of target objects under different solid-phase extraction columns (n=3)



注: 萃取条件: 萃取小柱, C₁₈小柱; 其他条件同上图 2。

图 3 10 种目标物在不同洗脱溶剂下的回收率(n=3)

Fig. 3 Recoveries of 10 kinds of target objects under different elution solvents (n=3)

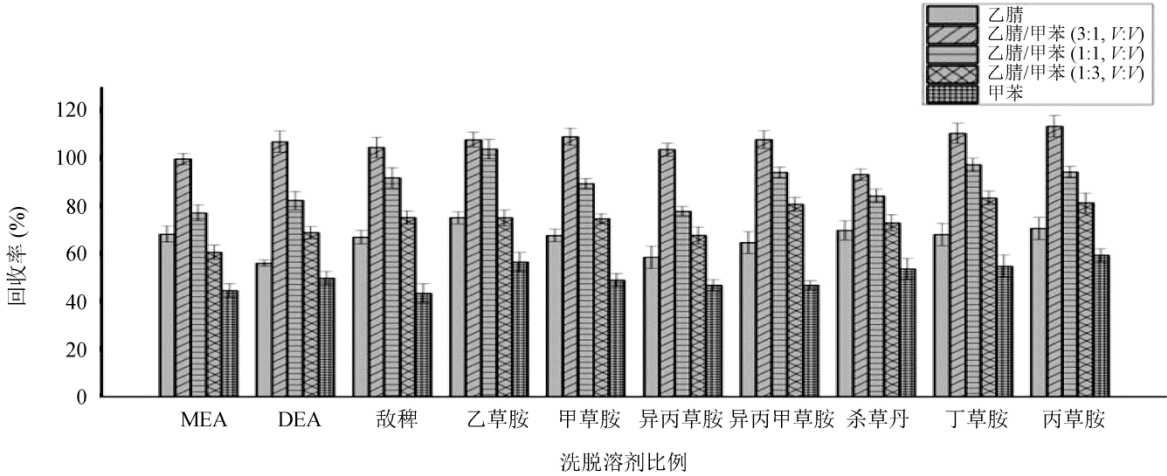


图 4 10 种目标物在不同洗脱溶剂比例下的回收率(n=3)

Fig. 4 Recoveries of 10 kinds of target objects under different ratios of elution solvents (n=3)

样速率如果太慢, 则费时; 上样太快, 则容易造成样品于填料达不到吸附平衡, 目标物可能会随着啤酒流出固相萃取柱^[36]。萃取结果显示, 当上样速率为 7 mL/min 时, 回收率已经达到目的, 故定其为最佳值。此外, 考察了 2~8 mL/min 的洗脱速率对固相萃取的影响。过慢的洗脱速率, 耗时会长, 洗脱溶剂也会挥发; 过快的洗脱速率, 将造成溶剂不能完全的洗脱下目标物, 导致洗脱效果较差^[37]。实验结果证明, 当洗脱速率为 4 mL/min 时, 目标物基本完全被洗脱下来。

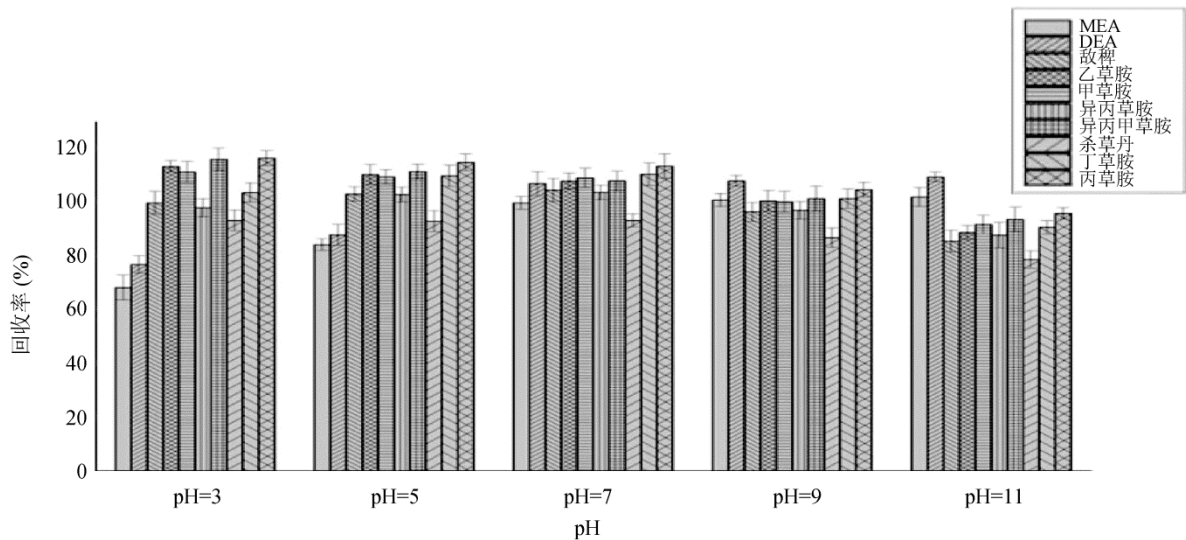
3.3 基质效应

在 GC-MS 检测中, 基质效应主要发生在从进样口到色谱柱以及色谱柱到检测器之间, 目标物会大多表现为不同程度的增强^[38]。本文采取了相对响应值法来评价基质效

应, 即: 基质效应 = $b/a \times 100\%$, a 为纯溶剂中农药的平均响应值, b 为空白样品基质中添加相同含量的农药的平均响应值^[39]。在优化条件下, 基质效应值在 97.7%~110.6%之间, 为弱基质效应, 对定量结果的影响不太大。但是为使结果更加准确, 选择使用对应的空白基质配制标准曲线进行校正, 以抵消基质效应的影响。

3.4 方法的方法学评价

优化后的 SPE 的线性方程、线性范围、相关系数(r^2)、检出限 (limit of detection, LOD) 和定量限 (limit of quantification, LOQ)如表 2 所示。线性范围为 0.1~20 $\mu\text{g/L}$, 相关系数 (r^2) 在 0.9990~0.9996 之间, LOD($S/N=3$) 在 2.37~10.28 ng/L 之间, LOQ($S/N=10$)在 7.89~34.27 ng/L 之间。



注: 萃取条件: 洗脱溶剂, 乙腈-甲苯 (3:1, V:V); 其他条件同上图 4。

图 5 10 种目标物在不同 pH 下的回收率(n=3)

Fig. 5 Recoveries of 10 kinds of target objects under different pH values (n=3)

表 2 10 种目标物的线性方程、线性范围、相关系数、LODs 和 LOQs
Table 2 Calibration equations, linear ranges, correlation coefficients, LODs and LOQs of 10 kinds of target objects

目标物	线性方程	线性范围($\mu\text{g/L}$)	相关系数 r^2	检出限(ng/L)	定量限(ng/L)
MEA	$Y=32450.18X+374.1699$	0.1~20	0.9990	10.28	34.27
DEA	$Y=32450.18X+374.1699$	0.1~20	0.9993	7.25	24.16
敌稗	$Y=101336.8X+111.4347$	0.1~20	0.9993	2.37	7.89
乙草胺	$Y=28943.56X+48.79205$	0.1~20	0.9996	5.94	19.78
甲草胺	$Y=64476.55X-93.81277$	0.1~20	0.9996	2.50	8.34
异丙草胺	$Y=16276.8X+230.5478$	0.1~20	0.9996	9.37	31.23
异丙甲草胺	$Y=95778.8X+933.0841$	0.1~20	0.9996	3.02	10.05
杀草丹	$Y=106925.2X-615.9968$	0.1~20	0.9995	2.85	9.52
丁草胺	$Y=22400.12X-29.10398$	0.1~20	0.9996	4.96	16.55
丙草胺	$Y=34336.68X+127.9018$	0.1~20	0.9996	3.73	12.43

表 3 10 种目标物在啤酒中的 3 个不同浓度下的添加回收率和精密度(n=7)

Table 3 Recoveries and precisions of 10 kinds of target objects in beer at 3 spiked levels (n=7)

目标物	添加水平(μg/L)					
	0.1		1.0		10	
	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
MEA	98.0	3.4	100.6	3.6	97.5	4.2
DEA	103.7	4.2	106.1	3.9	102.3	4.6
敌稗	107.2	3.5	106.0	4.2	104.2	3.6
乙草胺	106.8	3.1	109.0	4.1	102.9	3.5
甲草胺	106.0	3.8	109.4	3.9	107.4	3.8
异丙草胺	105.5	4.9	102.1	2.8	103.3	3.0
异丙甲草胺	109.2	3.2	107.9	2.6	110.3	3.3
杀草丹	96.2	4.2	92.1	3.1	98.3	4.1
丁草胺	108.0	3.3	107.4	4.2	110.8	5.4
丙草胺	110.6	4.8	113.9	3.9	112.7	3.0

在啤酒中添加 0.1~10 μg/L 的 3 个浓度(0.1、1 和 10 μg/L), 每个浓度啤酒平取 7 个平行样, 方法回收率和精密度见表 3, 回收率在 92.1%~113.9%之间, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 2.6%~5.4%之间, 证明了方法的准确性和可行性。

3.5 实际样品的分析

分别用已优化的固相萃取方法对青岛啤酒、天地爽啤酒、费尔德堡小麦啤酒进行检测。结果见表 4, 由表 4 可知, 3 种啤酒均未检测到含有 2 种苯胺类中间体和 8 种酰胺类除草剂。在这 3 种啤酒分别加入 0.2、2 和 20 μg/L 浓度的目标物, 再进行检测。其回收率均在 90.1%~112.2%, RSD 在 2.1%~5.7%之间, 表明该方法在啤酒检测应用中较为理想。

表 4 其他 3 个品牌啤酒的回收率(n=3)

Table 4 Recoveries of 3 other brands of beer(n=3)

样品	目标物	含量 (ng/L)	0.2 μg/L	2 μg/L	20 μg/L
			回收率(%)	回收率(%)	回收率(%)
青 岛 啤 酒	MEA	ND	97.0±3.6	96.3±3.8	99.2±2.9
	DEA	ND	99.1±2.4	101.7±4.2	97.3±3.2
	敌稗	ND	97.8±2.1	105.7±2.7	103.7±3.0
	乙草胺	ND	106.8±3.6	110.4±2.7	104.2±2.8
	甲草胺	ND	102.0±2.2	108.5±4.0	108.1±2.5
	异丙草胺	ND	104.3±3.1	99.3±3.5	101.4±3.5
	异丙甲草胺	ND	100.5±3.0	107.6±2.4	110.6±2.8
	杀草丹	ND	96.7±4.0	94.8±3.0	95.6±2.9
	丁草胺	ND	103.4±3.8	106.4±3.3	108.6±3.5
	丙草胺	ND	104.5±4.2	108.0±4.3	110.1±4.7

续表 4

样品	目标物	含量 (ng/L)	0.2 μg/L	2 μg/L	20 μg/L
			回收率(%)	回收率(%)	回收率(%)
泰 山 啤 酒	MEA	ND	98.9±4.0	103.6±3.5	100.2±3.8
	DEA	ND	103.1±4.8	106.7±3.1	100.8±2.2
	敌稗	ND	100.2±3.1	104.4±3.4	108.6±4.2
	乙草胺	ND	108.8±4.3	107.1±2.7	110.2±2.7
	甲草胺	ND	103.0±4.4	107.5±2.9	107.3±4.7
	异丙草胺	ND	97.9±3.5	100.3±2.1	99.8±3.3
	异丙甲草胺	ND	108.8±4.7	110.8±2.5	112.2±2.7
	杀草丹	ND	93.2±4.6	99.1±3.7	97.7±2.6
	丁草胺	ND	109.7±3.0	110.2±2.3	108.4±3.5
费 尔 德 堡 小 麦 啤 酒	丙草胺	ND	106.1±3.3	110.8±3.0	111.8±2.3
	MEA	ND	96.5±3.4	99.4±4.6	95.2±5.7
	DEA	ND	98.4±3.7	101.6±3.3	104.2±3.4
	敌稗	ND	102.9±3.3	106.0±3.1	109.0±2.9
	乙草胺	ND	109.1±3.5	108.0±4.5	105.8±2.3
	甲草胺	ND	102.1±4.2	111.6±3.0	107.4±3.6
	异丙草胺	ND	102.6±4.2	104.0±4.6	101.1±2.5
	异丙甲草胺	ND	106.9±3.8	111.8±2.3	108.7±3.0
	杀草丹	ND	90.1±4.1	98.0±3.6	95.7±3.3
	丁草胺	ND	103.9±2.3	107.4±3.6	105.6±4.1
	丙草胺	ND	108.5±3.2	107.3±4.7	104.5±5.3

注: ND 表示未检出

4 结 论

本实验运用固相萃取结合 GC-MS 同时检测啤酒中的酰胺类除草剂及其中间物质。该方法具有原理简单、操作便利、回收率高、重复性好和线性范围宽等特点,弥补了检测啤酒成品中酰胺类除草剂方法的空白,而对既是农药中间体也是其降解产物的同时测定在食品中农药残留检测领域中有重要意义。

参考文献

- [1] 周蓓蕾, 管文辰, 章虎. 高效液相色谱-串联质谱法检测多菌灵在啤酒加工过程中的残留量变化[J]. 农药学报, 2016, 18(3): 402-406.
Zhou BL, Guan WC, Zhang H. Fate of carbendazim residue during beer brewing process by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Pest Sci, 2016, 18(3): 402-406.
- [2] 林茂发. 啤酒中有机关及拟除虫菊酯残留检测方法研究[J]. 广州化工, 2011, 39(10): 125-129.
Lin MF. Study on determination of organochlorines and pyrethroids residues in beer [J]. Guangzhou Chem Ind, 2011, 39(10): 125-129.
- [3] And MJH, Shibamoto T. Method development and fate Determination of pesticide-treated hops and their subsequent usage in the production of beer [J]. J Agric Food Chem, 2002, 50: 3412-3418.
- [4] Navarro S, Perez G, Navarro G, *et al.* Decay of dinitroaniline herbicides and organophosphorus insecticides during brewing of lager beer [J]. J Food Protect, 2006, 69(7): 1699-1706.
- [5] Vela N, Perez G, Navarro G, *et al.* Gas chromatographic determination of pesticide residues in malt, spent grains, wort, and beer with electron capture detection and mass spectrometry [J]. J AOAC Int, 2007, 90(2): 544-549.
- [6] 刘少伟, 阮赞林. 啤酒与草甘膦残留[J]. 质量与标准化, 2017, 4: 39-40.
Liu SW, Ruan ZL. Beer with the residues of glyphosate [J]. Qual Stand, 2017, 4: 39-40.
- [7] 李颖. 最受欢迎的 14 种德国啤酒检出农药残留[J]. 消费警示, 2016, 4: 44-45.
Li Y. Herbicide residues were found in 14 of the most popular brands of German beers [J]. Consumer Warning, 2016, 4: 44-45.
- [8] 江伟, 胡京奕, 孙志伟, 等. 啤酒大麦中十五种农药残留检测方法的建立及应用[J]. 浙江农业学报, 2010, 22(6): 795-801.
Jiang W, Hu JY, Sun ZW, *et al.* Establishment and application of detection methods for 15 pesticide residues in beer barley [J]. Acta Agric Zhejiangensis, 2010, 22(6): 795-801.
- [9] 刘志聪, 谷方红, 王德良, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定啤酒大麦中抗蚜威、乙草胺、三唑酮的残留量[J]. 食品与发酵工业, 2009, 135(4): 158-162.
Liu ZC, Gu FH, Wang DL, *et al.* Determination of pirimicarb, acetochlor and triadimefon residuals in barley by SPE and GC-MS [J]. Food Ferment Ind, 2009, 135(4): 158-162.
- [10] 秦瑞香. 酰胺类除草剂、杀菌剂合成新工艺的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2004.
Qin RX. Study on a new synthesis process of amide herbicide and fungicides [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2004.
- [11] 王忠, 郑朝晖. 2-甲基-6-乙基苯胺和 2, 6-二乙基苯胺的合成技术及应用[J]. 石化技术, 2000, 7(1): 53-58.
Wang Z, Zheng CH. Synthesis technology and application of 2-methyl-6-ethyl aniline and 2, 6-diethyl aniline [J]. Petro Ind Technol, 2000, 7(1): 53-58.
- [12] 石昌富, 刘巧云. 丙草胺中间体 2, 6-二乙基苯胺基乙基丙基醚的合成[J]. 辽宁化工, 2016, 45(6): 690-692.
Shi CF, Liu QY. Synthesis of 2,6-diethyl-N-(2-propoxyethyl)aniline as pretilachlor intermediate [J]. Liaoning Chem Ind, 2016, 45(6): 690-692.
- [13] Ye CM, Wang XJ, Zhang HH. Biodegradation of acetanilide herbicide acetochlor and butachlor in soil [J]. J. Environ Sci, 2002, 14(4): 524-529.
- [14] Xie JQ, Zhao L, Liu K, *et al.* Enantioseparation of four amide herbicide stereoisomers using high-performance liquid chromatography [J]. J Chromatogr A, 2016, 1471: 145-154.
- [15] 李明月. 苯胺类化合物气相及水体中降解机理的理论研究[D]. 济南: 山东大学, 2015.
Li MY. Degradation mechanism of anilines in the atmosphere and aqueous solution [D]. Jinan: Shandong University, 2015.
- [16] Zhang J, Zheng JW, Bin LB, *et al.* Biodegradation of chloroacetamide herbicides by paracoccus sp. FLY-8 *in vitro* [J]. J Agric Food Chem, 2011, 59: 4614-4621.
- [17] Pinheiro H, Touraud E, Thomas O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters [J]. Dyes Pigments, 2004, 61(2): 121-139.
- [18] Coleman S, Linderman R, Hodgson E, *et al.* Comparative metabolism of chloroacetamide herbicides and selected metabolites in human and rat liver microsomes [J]. Environ Health Perspect, 2000, 108: 1151-1157.
- [19] 林玲云. 过氧化物酶催化酰胺类除草剂废水中特征污染物的聚合去除[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
Lin LY. Polymerization and removal of characteristic pollutants in chloroacetanilide herbicides wastewaters mediated by horse radish peroxidase [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012.
- [20] 胡贝贞, 沈国军, 邵铁锋. 固相萃取-气质联用法测定啤酒中 9 种有机磷农药残留[J]. 化学分析计量, 2008, 17(1): 35-37.
Hu BZ, Shen GJ, Shao TF. Determination of nine organo phosphorus pesticides in beer by solid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chem Anal Meterag, 2008, 17(1): 35-37.
- [21] 刘倩真, 杨世海, 杨美华. 酒类中农药残留分析方法研究进展[J]. 中国公共卫生, 2012, 28(7): 994-988.
Liu QZ, Yang Sh, Yang MH. Research Progress on the analysis methods of pesticide residues in liquor [J]. Chin J Public Health, 2012, 28(7): 994-988.
- [22] Bao X, Zhua Z, Li NQ, *et al.* Electrochemical studies of rutin interacting with hemoglobin and determination of hemoglobin [J]. Talanta, 2001, 54(4): 591-596.
- [23] Xie JQ, Zhang LJ, Zhao L, *et al.* Metolachlor stereoisomers: Enantioseparation, identification and chiral stability [J]. J Chromatogr A, 2016, 1463: 42-48.
- [24] Mehmet A, Sevket A. Simultaneous determination of aliphatic and aromatic amines in water and sediment samples by ion-pair extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2006, 1129(1): 88-94.

- [25] Dong XF, Liang SX, Shi ZH, *et al.* Development of multi-residue analysis of herbicides in cereal grain by ultra-performance liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry [J]. Food Chem, 2016, 192: 432–440.
- [26] Tran A, Hyne R, Doble P. Determination of commonly used polar herbicides in agricultural drainage waters in Australia by HPLC [J]. Chemosphere, 2007, 67(5): 944–953.
- [27] Rocha CA, Pappas E, Huang CH. Determination of trace triazine and chloroacetamide herbicides in tile-fed drainage ditch water using solid-phase microextraction coupled with GC-MS [J]. Environ Pollut, 2008, 152: 239–244.
- [28] Zhao RS, Diao CP, Chen QF, *et al.* Sensitive determination of amide herbicides in environmental water samples by a combination of solid-phase extraction and dispersive liquid-liquid microextraction prior to GC-MS [J]. J Sep Sci, 2009, 32(7): 1069–1074.
- [29] 侯颖. 芳氧苯氧丙酸类和氯乙酰胺类除草剂降解菌的分离鉴定、降解基因克隆表达及其代谢途径研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2011.
- Hou Y. Isolation, identification of aryloxyphenoxypropionate and chlopoacetamide herbicides-degrading bacteria, cloning and expression of metabolic pathway [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2011.
- [30] Vandana S, Manju G, Archana J, *et al.* Determination of aromatic primary amines at μg^{-1} level in environmental waters by gas chromatography-mass spectrometry involving N-allyl-N'-arylthiourea formation and their on-line pyrolysis to aryl isothiocyanates [J]. J Chromatogr A, 2003, 1010: 243–253.
- [31] Torsten CS, Melanie L, Rainer H, *et al.* Gas chromatographic determination of aromatic amines in water samples after solid-phase extraction and derivatization with iodine: I. Derivatization [J]. J Chromatogr A, 1998, 810: 161–172.
- [32] 贾劲松, 戴京, 熊晓妹. 气相色谱法测定农药废水中 2, 6-二乙基苯胺 [J]. 精细化工中间体, 2008, 38(4): 68–70.
- Jia JS, Dai J, Xiong XM. Determination of 2, 6-diethylaniline in the pesticide wastewater by GC [J]. Fine Chem Intermed, 2008, 38(4): 68–70.
- [33] 常青云, 周欣, 高书涛, 等. 悬浮固化液相微萃取-气相色谱联用测定水样中酰胺类除草剂残留 [J]. 分析化学, 2012, 40(4): 523–528.
- Chang QY, Zhou X, Gao ST, *et al.* Determination of acetanilide herbicides in water samples by liquid phase microextraction based on solidification of floating organic droplet coupled with gas chromatography [J]. Chin J Anal Chem, 2012, 40(4): 523–528.
- [34] 徐晓琴. SPME-GC/MS 法测定饮用水中除草剂 [J]. 质量技术监督研究, 2009(4): 34–38.
- Xu XQ. SPME-GC/MS method for the determination of herbicides in drinking waters [J]. Qual Tech Superv Res, 2009(4): 34–38.
- [35] 赵汝松, 王霞, 刁春鹏. 快速固相萃取-气相色谱/质谱联用分析饮用水中的痕量酰胺类除草剂 [J]. 分析试验室, 2009, 28: 82–84.
- Zhao RS, Wang X, Diao CP. Rapid determination of amide herbicides in drinking water samples with solid-phase extraction prior to gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2009, 28: 82–84.
- [36] 杨梅, 马永安, 林忠胜, 等. 环境水体中三嗪和酰胺类除草剂的固相萃取/气相色谱-质谱测定 [J]. 分析测试学报, 2008, 27(1): 38–41.
- Yang M, Ma YA, Lin ZS, *et al.* Determination of triazine and acetamide herbicides in environmental water by solid phase extraction/gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2008, 27(1): 38–41.
- [37] 陈虹, 韩勇, 钟明, 等. 水样中几种酰胺类除草剂的 SPE-GC/ECD 法检测 [J]. 化学试剂, 2010, 32(4): 325–327.
- Chen H, Han Y, Zhong M, *et al.* Method for detection of acetanilide herbicide residues in water sample by SPE-GC/ECD [J]. Chem Reag, 2010, 32(4): 325–327.
- [38] 徐炎炎, 李森, 张芹, 等. 气质联用和液质联用中基质效应的分析和总结 [J]. 农药, 2017, 56(3): 162–167.
- Xu YY, Li S, Zhang Q, *et al.* Analysis and Summary of Matrix Effects in GC-MS and LC-MS [J]. Agrochemical, 2017, 56(3): 162–167.
- [39] 曹新悦, 庞国芳, 金铃和, 等. 气相色谱-四极杆-飞行时间质谱和气相色谱-串联质谱对水果、蔬菜中 208 种农药残留筛查验证能力的对比 [J]. 色谱, 2015, 33(4): 389–396.
- Cao XY, Pang GF, Jin LH, *et al.* Comparison of the performances of gas chromatography-quadrupole time of flight mass spectrometry and gas chromatography-tandem mass spectrometry in rapid screening and confirmation of 208 pesticide residues in fruits and vegetables [J]. Chin J Chromatogr, 2015, 33(4): 389–396.

(责任编辑: 姜 珊)

作者简介



蒲建宇, 硕士研究生, 主要研究方向食品质量与安全。

E-mail: pjd666999@163.com



王明林, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向食品质量与安全。

E-mail: mlwang@sda.edu.cn