

# 多壁碳纳米管/N-丙基乙二胺混合吸附-超高效液相色谱-串联质谱法测定普洱茶中 3 种手性杀菌剂农药残留

蒋明明<sup>1,2</sup>, 曾小娟<sup>1,2</sup>, 宋红坤<sup>2</sup>, 林涛<sup>2</sup>, 王继良<sup>1</sup>, 刘宏程<sup>2\*</sup>

(1. 昆明医科大学药学院, 昆明 650500; 2. 云南省农业科学院质量标准与检测技术研究所, 昆明 650223)

**摘要:** **目的** 建立基于手性柱/超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)测定普洱茶生茶和熟茶中 3 种手性农药(三唑酮、苯霜灵、丙环唑)对映体的分析方法。**方法** 样品采用乙腈提取, 氨基化多壁碳纳米管(aminated multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs-NH<sub>2</sub>)和 N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)混合吸附剂净化, 经手性色谱柱 Chiralpak-IG 拆分, 超高效液相-串联质谱法检测, 基质外标法定量。**结果** 3 种农药外消旋体在 0.005~1.0 mg/L 范围内均呈良好线性关系, 定量限(limits of quantification, LOQ)为 0.005~0.01 mg/kg。在 3 种手性农药单个对映体含量为 0.1、0.01、0.0025 mg/kg 加标水平下平均回收率为 70.1%~110.6%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) ( $n=6$ ) 为 1.2%~13.5%。**结论** 该方法准确、简单、灵敏, 可以满足普洱茶中 3 种手性农药对映体残留的检测要求。

**关键词:** 超高效液相-串联质谱法; 手性拆分; 对映体; 普洱茶

## Determination of 3 chiral fungicide pesticide residues in Pu-erh tea by multi-walled carbon nanotubes/primary secondary amine mixed adsorption-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

JIANG Ming-Ming<sup>1,2</sup>, ZENG Xiao-Juan<sup>1,2</sup>, SONG Hong-Kun<sup>2</sup>, LIN Tao<sup>2</sup>, WANG Ji-Liang<sup>1</sup>,  
LIU Hong-Cheng<sup>2\*</sup>

(1. School of Pharmacy, Kunming Medical University, Kunming 650500, China; 2. Institute of Quality Standard and Testing Technology, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650223, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of the enantiomers of 3 kinds of chiral pesticides (triadimefon, benalaxyl, propiconazole) in Pu-erh raw tea and ripe tea by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) with chiral column. **Methods** The sample was extracted with acetonitrile, then purified with aminated multi-walled carbon nanotubes and primary secondary amine. After separated with a Chiralpak-IG chiral column, the extract was detected by UPLC-MS/MS and quantified by

基金项目: 国家自然科学基金项目(31760490)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (31760490)

\*通讯作者: 刘宏程, 研究员, 主要研究方向为农产品质量与品质分析检测。E-mail: liuorg@163.com

\*Corresponding author: LIU Hong-Cheng, Professor, Institute of Quality Standard and Testing Technology, Kunming 650223, China. E-mail: liuorg@163.com

matrix external standard method. **Results** The 3 kinds of racemates of pesticides showed a good linear relationship in the range of 0.005 to 1.0 mg/L, the limit of quantification was 0.005-0.01 mg/kg. The recoveries at the single enantiomeric content of 3 spiked levels of 0.1, 0.01, 0.0025 mg/kg were in the range of 70.1%-110.6% with relative standard deviations ( $n=6$ ) of 1.2%-13.5%. **Conclusion** This method is accurate, simple and sensitive, and can meet the requirements for the detection of 3 kinds of enantiomeric residues of chiral pesticides in Pu-erh tea.

**KEY WORDS:** ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; chiral resolution; enantiomers; Pu-erh tea

## 1 引言

物质和镜像不能重叠的性质称为手性(chirality),手性现象在自然界中广泛存在,是自然界的基本属性<sup>[1]</sup>。根据农药分子结构中是否具有手性中心,可将其分为手性农药和非手性农药<sup>[2]</sup>,在中国,目前生产的农药中有超过40%农药是手性农药,且这一比例还在不断增加<sup>[3,4]</sup>。我国茶园上登记允许使用的60多种农药中,就有近2/3是手性化合物,并且绝大多数都是以外消旋体的形式在使用<sup>[2]</sup>。大量手性农药的使用,可能会导致在环境和农产品中的过量残留。生物体中许多生化反应主要在手性条件下发生,使得手性农药对映体虽具有相同的理化性质,但在生理、生化和毒性方面存在较大差异<sup>[5]</sup>,给人类健康和环境安全带来了诸多隐患<sup>[6]</sup>。例如刘甜甜<sup>[7]</sup>发现S-三唑酮在瓢蚧体内较R-三唑酮更易于富集,Gu等<sup>[8]</sup>发现在葡萄中S-苯霜灵降解慢于R-苯霜灵,而在烟草、番茄、辣椒和甜菜中S体比R体降解速率快得多,梁宏武<sup>[9]</sup>发现2R-丙环唑对植物生长抑制作用要强于2S-丙环唑。因此需要准确可靠的手性农药测定方法。

三唑酮、苯霜灵、丙环唑属内吸性杀菌剂,均含有手性中心,其结构式见图1,目前对三唑酮、苯霜灵、丙环唑的对映体分析主要集中在蔬菜、水果、土壤等<sup>[10-15]</sup>,在普洱茶中3种手性农药对映体的同时检测还未见报道。

目前农产品中手性农药残留的检测方法较多,常见的有气相色谱法<sup>[16]</sup>、气相色谱质谱法<sup>[17]</sup>、液相色谱法<sup>[18]</sup>、液相色谱串联质谱法<sup>[9,11]</sup>、超高效液相色谱法等<sup>[19]</sup>,其中

液相色谱-三重四极杆串联质谱技术(liquid chromatography triple quadrupole tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)因具有分离效果好、灵敏度高、抗干扰能力强、选择性高等优点逐渐成为手性农药多残留分析的主要方法。

本研究以普洱茶为对象,样品采用乙腈提取,分散固相萃取净化,手性色谱柱进行拆分,建立快速准确的测定方法,可为深入研究3种农药对映体在普洱生茶和熟茶中的残留检测及降解规律提供技术支持。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

1290II超高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司); API 4000 三重四极杆质谱仪(美国 AB 公司); Chiralpak IG 手性色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm, 日本大赛璐公司); PM4800 电子天平(0.1 mg, 德国 Sartorius 公司); 旋涡混合器(德国 IKA 公司); KQ-500DB 超声波清洗仪(昆山市超声仪器有限公司); TGL-15B 高速离心机(上海安亭科学仪器厂); DFT-200 手提式高速万能粉碎机(浙江温岭市林大机械有限公司); MilliQ 超纯水器(美国 Millipore 公司)。

乙腈、甲醇(色谱纯,德国 Merck 公司); NaCl、无水 MgSO<sub>4</sub>(分析纯,国药集团化学试剂有限公司); PSA、MWCNTs-NH<sub>2</sub> 填料(50 μm, 上海源叶生物科技有限公司); 实验用水为超纯水; 三唑酮、苯霜灵、丙环唑(质量浓度均为 100 mg/L, 北京曼哈格生物科技有限公司)。

普洱生茶和熟茶均来自于本单位风险评估实验室。

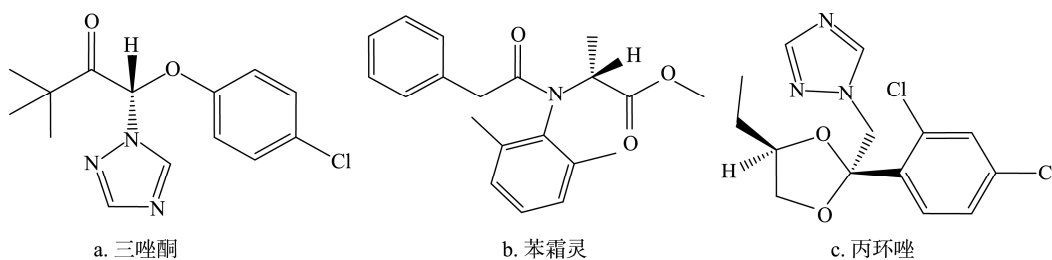


图1 3种手性农药的结构式

Fig.1 Molecular structure of 3 kinds of chiral pesticides

## 2.2 实验方法

### 2.2.1 色谱-质谱条件

#### (1)液相色谱条件

手性色谱柱: Chiralpak IG(4.6 mm×250 mm, 5 μm), 填料为硅胶表面键合直链淀粉-三(3-氯-5-甲基苯基氨基甲酸酯); 柱温: 35 °C; 流动相 A 为 0.1%(V:V)甲酸水溶液(含 1 mmol/L 乙酸铵); 流动相 B 为乙腈; 流速: 0.8 mL/min; 进样量: 2 μL; 梯度洗脱程序: 0.00~10.00 min, 55%B; 10.00~11.00 min, 30%~55%B; 11.00~15.00 min, 55%B; 15.00~16.00 min, 55%~95%B; 16.00~26.00 min, 95%B; 26.00~27.00 min, 95%~35%B; 27.00~36.00 min, 35%B。

#### (2)质谱条件

离子源: 电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI); 扫描检测方式: 正离子多反应监测(positive ion multiple reaction monitoring, MRM)模式; 气帘气流速为 20 L/h, 雾化气流速为 55 L/h, 辅助气流速为 55 L/h, 辅助加热气温度为 650 °C, 喷雾电压为 5500 V。其他质谱参数见表 1。

### 2.2.2 样品的前处理方法

样品经粉碎机粉碎, 准确称取 5.00 g(精确至 0.01 g) 经粉碎过的茶叶样品于 50 mL 离心管中, 加入 25 mL 乙腈溶液, 涡旋 8 min, 然后向提取液中加入 1.0 g 氯化钠和 2.0 g 无水硫酸镁, 继续涡旋 1 min 后, 5000 r/min 离心 5 min, 吸取提取液 5.0 mL 于离心管中, 加入 50 mg MWCNTs-NH<sub>2</sub> 和 50 mg PSA 净化, 7000 r/min 离心 5 min, 吸取上清液至鸡心瓶中, 40 °C 旋蒸蒸干, 加入 1.0 mL 乙腈定容溶解, 过 0.22 μm 有机滤膜至进样瓶中, UPLC-MS/MS 进样 2 μL, 基质外标法定量。

### 2.2.3 标准溶液的配制

标准储备液: 分别准确吸取质量浓度为 100 mg/L 三唑酮、苯霜灵和丙环唑标准溶液各 1 mL 于 10 mL 容量瓶中, 乙腈定容至刻度, 配制成 10 mg/L 的标准溶液, 于 -18 °C 低温保存。

标准溶液: 吸取一定量上述标准储备液于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈定容, 分别配制成浓度为 0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 mg/L 的混合标准溶液, 使用之前现配。

基质标准工作液: 空白茶叶样品按照 2.2.2 方法处理后, 采用空白基质溶液分别配制浓度为 0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 mg/L 的基质标准工作溶液, 使用之前现配。

## 3 结果与分析

### 3.1 样品前处理方法的优化

#### 3.1.1 提取条件的优化

本研究选择以普洱生茶为实验对象, 根据三唑酮、苯霜灵、丙环唑难溶或微溶于水, 易溶于甲醇、乙腈等有机溶剂, 首先比较了甲醇、乙腈 2 种有机溶剂对于 3 种手性农药的提取效果, 结果表明, 二者回收率大致相同, 但甲醇提取液的颜色明显较乙腈提取液的深, 这是因为甲醇的极性比乙腈大, 根据相似相溶性, 茶叶中的许多极性物质, 如茶多酚、叶绿素、茶黄素等被更多地提取出来, 造成基质中干扰物质增多, 大大增加了后续净化的难度。3 种农药在水中溶解度较小, 在样品中加入水浸泡提取并不能提高回收率, 反而会增加咖啡碱、色素等水溶性杂质的浸出, 从而加大后续净化的难度。采用乙腈作为提取溶剂时, 可以最少地提取茶叶中的干扰组分, 对 3 种农药的回收率符合要求, 因此本实验最终采用乙腈作为提取剂。

#### 3.1.2 净化方式

由于茶叶中含有大量的色素、生物碱、茶多酚和有机酸等物质, 如果提取液不进行净化处理, 将会对色谱柱和质谱系统造成污染, 干扰检测结果的准确性。MWCNTs-NH<sub>2</sub> 具有较强的吸附色素的能力, PSA 可以吸附茶叶中脂肪酸、色素等杂质, 因此本研究选择采用 MWCNTs-NH<sub>2</sub> 和 PSA 作为茶叶提取液净化剂, 并对其用量进行了优化。

选择基质相对复杂的普洱生茶作为研究对象, 在提取液中分别加入 20、30、40、50、60、70 mg MWCNTs-NH<sub>2</sub>, 结果显示, 随着 MWCNTs-NH<sub>2</sub> 用量的增大, 提取液的颜色逐渐变浅, 3 种农药的回收率升高, 当 MWCNTs-NH<sub>2</sub> 用量为 50 mg 时, 3 种农药回收率最高, 为 75.6%~99.5%。当 MWCNTs-NH<sub>2</sub> 用量为 60、70 mg 时, 溶液颜色变化不明显, 但 3 种农药的回收率反而降低, 因此本实验选择 MWCNTs-NH<sub>2</sub> 的用量为 50 mg。

在提取液中加入 MWCNTs-NH<sub>2</sub> 50 mg, 考察 PSA 的加入量为 50、100、150、200、250 mg 时对提取液的净化效果, 结果发现随着 PSA 用量的加大, 提取液颜色稍有变浅, 3 种农药回收率也略有下降, 因此从经济角度和回收率方面综合考虑确定 PSA 的用量为 50 mg。

表 1 3 种手性农药的质谱参数  
Table 1 Mass spectrum parameters of 3 kinds of chiral pesticides

化合物	母离子( $m/z$ )	子离子( $m/z$ )	去簇电压/V	碰撞能量/V
三唑酮(triadimefon)	294.2	197.1*/225.2	29	39/52
苯霜灵(benlaxyl)	326.1	294.1*/148.2	50	15/28
丙环唑(propiconazole)	342.1	159.1*/69.9	66	43/33

注: \*为定量离子。

普洱熟茶基质相对于生茶较为简单, 实验考察发现加入 20 mg MWCNTs-NH<sub>2</sub> 时 3 种农药回收率达到最高, 因此选择熟茶中加入 MWCNTs-NH<sub>2</sub> 20 mg 和 PSA 50 mg 净化。

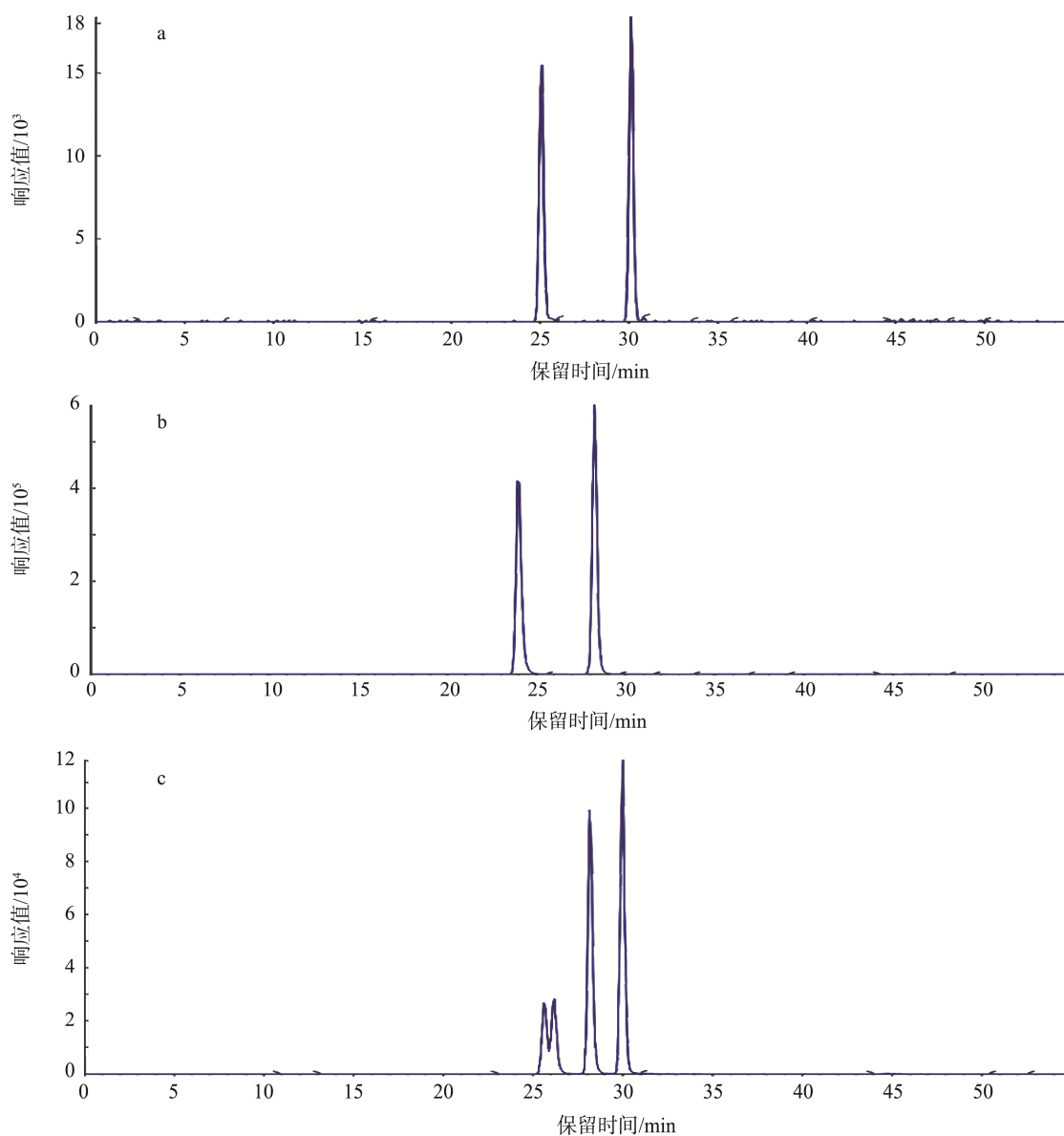
### 3.2 色谱条件优化

本实验采用 Chiralpak IG 柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm) 对 3 种手性农药进行分离, 可以实现 3 种手性农药对映体的分离。从结构式可知 3 种手性农药极性不强, 因此选择乙腈作为有机相, 可以缩短出峰时间, 选择 0.1%(V/V)甲酸水溶液(含 1 mmol/L 乙酸铵)作为流动相, 可以提高被测物在正离子模式下的离子化效率, 获得更稳定的响应和较高的灵敏度, 改善色谱峰峰形, 并且更有利于茶叶中的杂质

洗脱出来, 延长色谱柱寿命。因此最终选择 0.1%(V/V)甲酸水溶液(含 1 mmol/L 乙酸铵)和乙腈作为流动相。3 种农药离子色谱图见图 2, 根据文献<sup>[20]</sup>可知, 三唑酮的出峰顺序为 R-(-)-三唑酮, S-(+)-三唑酮。

### 3.3 标准曲线、相关系数和基质效应

取“2.2.3”部分配制的 3 种手性农药对映体标准溶液和 2 种基质标准溶液在 UPLC-MS/MS 上测定, 测定 3 次, 以对映体浓度(X, mg/L)为横坐标, 平均离子峰面积(Y)为纵坐标作线性回归, 得到标准溶液曲线方程、基质标准曲线方程(生茶和熟茶对应的为基质方程)并计算相关系数(表 2)。结果表明, 3 种农药外消旋体在质量浓度范围 0.005~1.0 mg/L 内呈良好线性关系, 相关系数  $r \geq 0.9965$ 。



注: a 三唑酮; b 苯霜灵; c 丙环唑。

图 2 3 种手性农药提取离子色谱图

Fig.2 Chromatogram of 3 kinds of chiral pesticides

表 2 3 种手性农药对映体在普洱生茶、熟茶中的保留时间、回归方程、相关系数和基质效应

Table 2 Retention times, regression equations, correlation coefficients and matrix effects of 3 kinds of chiral pesticide enantiomers in Pu-erh raw and ripe tea

化合物	基质	保留时间/min	线性范围/(mg/L)	线性方程	相关系数 $r$	基质效应
R(-)-三唑酮	乙腈		0.0025~0.5	$Y=32863X-1956$	0.9998	
	生茶	25.08	0.0025~0.5	$Y=31922X-1527$	0.9991	0.97
	熟茶		0.0025~0.5	$Y=32589X-1489$	0.9994	0.99
S(+)-三唑酮	乙腈		0.0025~0.5	$Y=34580X-12424$	0.9995	
	生茶	30.14	0.0025~0.5	$Y=34257X-15985$	0.9965	0.99
	熟茶		0.0025~0.5	$Y=35087X-14589$	0.9987	1.02
苯霜灵 E1	乙腈		0.0025~0.5	$Y=94686X+33698$	0.9998	
	生茶	23.08	0.0025~0.5	$Y=84786X+35893$	0.9986	0.90
	熟茶		0.0025~0.5	$Y=86096X+25275$	0.9978	0.91
苯霜灵 E2	乙腈		0.0025~0.5	$Y=96096X+47854$	0.9981	
	生茶	28.26	0.0025~0.5	$Y=86900X+45300$	0.9978	0.90
	熟茶		0.0025~0.5	$Y=89258X+39879$	0.9979	0.93
丙环唑 E1	乙腈		0.0025~0.25	$Y=21547X-8526$	0.9994	
	生茶	25.56	0.0025~0.25	$Y=17912X-8310$	0.9992	0.83
	熟茶		0.0025~0.25	$Y=18056X-6478$	0.9965	0.84
丙环唑 E2	乙腈		0.0025~0.25	$Y=44582X+9584$	0.9989	
	生茶	26.16	0.0025~0.25	$Y=34725X+5749$	0.9968	0.78
	熟茶		0.0025~0.25	$Y=35478X+8875$	0.9987	0.80
丙环唑 E3	乙腈		0.0025~0.25	$Y=42196X-5893$	0.9989	
	生茶	28.18	0.0025~0.25	$Y=35847X-7935$	0.9984	0.85
	熟茶		0.0025~0.25	$Y=36587X-6821$	0.9999	0.86
丙环唑 E4	生茶		0.0025~0.25	$Y=48795X-3542$	0.9976	
	生茶	29.99	0.0025~0.25	$Y=40365X-6545$	0.9998	0.82
	熟茶		0.0025~0.25	$Y=41258X-4578$	0.9996	0.85

以 3 种手性农药对映体在基质中的线性方程斜率与其在乙腈中的线性方程斜率的比值考察基质效应, 其中丙环唑具有一定的基质抑制效应, 因此选择采用基质标准溶液定量。

### 3.4 回收率、相对标准偏差和定量限

在普洱生茶、普洱熟茶样品中进行加标回收实验, 3 种手性农药单个对映体加标水平分别为 0.0025、0.01、0.1 mg/kg, 按照“2.2.2”方法进行提取净化, UPLC-MS/MS 检测, 每个

水平重复 6 次, 加标回收率和相对标准偏差见表 3。结果表明, 3 种手性农药在生茶和熟茶中的平均回收率为 70.1%~110.6%, RSD 为 1.2%~13.5%, 以 10 倍信噪比估算其定量限, 其中丙环唑外消旋体的定量限为 0.01 mg/kg, 三唑酮、苯霜灵外消旋体的定量限为 0.005 mg/kg。

### 3.5 样品测定

对来自于本单位风险评估实验室的普洱生茶和熟茶样品进行测定, 经检测不含所测 3 种农药。

表 3 普洱生茶、熟茶中 3 种手性农药对映体的加标回收率和相对标准偏差(n=6)  
Table 3 Spike recovery and relative standard deviation of three chiral pesticide enantiomers in Pu-erh raw tea and ripe tea (n=6)

化合物	添加水平 (mg/kg)	生茶			熟茶		
		测得量/(mg/kg)	回收率/%	RSD/%	测得量/(mg/kg)	回收率/%	RSD/%
R-(-)-三唑酮	0.1	0.0896	89.6	5.2	0.111	110.6	1.2
	0.01	0.00908	90.8	3.5	0.0102	101.8	3.5
	0.0025	0.00212	84.6	7.8	0.00197	78.6	8.8
S-(+)-三唑酮	0.1	0.0957	95.7	6.2	0.0985	98.5	10.7
	0.01	0.0103	102.6	2.8	0.00887	88.7	7.9
	0.0025	0.00214	85.6	3.6	0.0801	80.1	3.8
苯霜灵 E1	0.1	0.0829	82.9	4.3	0.0899	89.9	11.9
	0.01	0.00789	78.9	5.1	0.00796	79.6	9.8
	0.0025	0.221	88.5	2.7	0.00181	72.3	8.7
苯霜灵 E2	0.1	0.0837	83.7	1.2	0.0949	94.9	8.7
	0.01	0.00866	86.6	2.8	0.00747	74.7	3.2
	0.0025	0.00223	89.3	7.5	0.00216	86.5	5.9
丙环唑 E1	0.1	0.0755	75.5	3.0	0.0882	88.2	7.5,
	0.01	0.00825	82.5	3.1	0.00908	90.8	5.8
	0.0025	0.00225	90.1	4.5	0.00211	84.3	2.4
丙环唑 E2	0.1	0.0758	75.8	2.2	0.0778	77.8	1.3
	0.01	0.00904	90.4	3.7	0.00857	85.7	4.5
	0.0025	0.00228	91.3	4.7	0.00210	84.1	6.8
丙环唑 E3	0.1	0.0817	81.7	13.4	0.0712	71.2	7.8
	0.01	0.00762	76.2	8.4	0.00705	70.5	6.0
	0.0025	0.00213	84.9	7.5	0.00198	79.3	3.3
丙环唑 E4	0.1	0.0812	81.2	9.8	0.0701	70.1	8.8
	0.01	0.00753	75.3	5.4	0.00785	78.5	4.2
	0.0025	0.00191	76.4	13.5	0.00215	85.9	4.5

#### 4 结 论

本研究采用分散固相萃取技术与超高效液相-串联质谱法相结合, 建立了一种简便、快捷的测定普洱生茶、熟茶中三唑酮、苯霜灵、丙环唑对映体残留的分析方法, 研究了不同提取溶剂、吸附剂用量对提取净化效率的影响。该方法简单快速, 可以满足普洱茶中 3 种手性农药的检测需求, 为深入研究这 3 种农药对映体在茶叶中的残留检测及降解规律提供技术支持, 有助于我们进行更为准确的风险评估。

#### 参考文献

[1] 王萍. 手性农药乙氧呋草黄对映体在生物体和环境中的活性及立体选

择性行为的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2005.

Wang P. Studies on enantiomeric activity and stereoselective behavior of chiral pesticide ethofumesate in organism and environment [D]. Beijing: China Agricultural University, 2005.

[2] 崔璇, 钟青, 张新忠, 等. 农产品中手性农药对映体残留色谱法分析研究进展[J]. 分析测试学报, 2019, 38(2): 133-146.

Cui X, Zhong Q, Zhang XZ, *et al.* Progress on analysis of chiral pesticide enantiomers residues in agricultural products based on chromatographic method [J]. J Instrum Anal, 2019, 38(2): 133-146.

[3] 唐梦龄, 王丹, 傅柳松, 等. 手性农药毒性机制的对映体选择性[J]. 农药学报, 2011, 13(4): 335-340.

Tang ML, Wang D, Fu LS, *et al.* Enantioselectivity on toxic mechanisms of chiral pesticides [J]. Chin J Pestic Sci, 2011, 13(4): 335-340.

[4] Zhang Q, Wang C, Zhang X, *et al.* Enantioselective aquatic toxicity of

- current chiral pesticides [J]. *J Environ Monitor*, 2011, 14(2): 465–472.
- [5] Ye J, Zhao M, Niu L, *et al.* Enantioselective environmental toxicology of chiral pesticides [J]. *Chem Res Toxicol*, 2015, 28(3): 325–338.
- [6] 刘娜, 潘兴鲁, 杨庆喜, 等. 粉唑醇在草莓生长和加工过程中对映体选择性降解行为规律[J]. *食品科学*, 2018, 39(24): 304–309.  
Liu N, Pan XL, Yang QX, *et al.* Stereoselective behavior of flutriafol during strawberry growth and winemaking [J]. *Food Sci*, 2018, 39(24): 304–309.
- [7] 刘甜甜. 手性农药在颤蚓体内选择性富集、代谢及生理毒性差异研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2014.  
Liu TT. Study on enantioselective bioaccumulation, degradation and toxicity effects of chiral pesticides on tubifex [D]. Beijing: China Agricultural University, 2014.
- [8] Gu X, Wang P, Liu D, *et al.* Stereoselective degradation of benalaxyl in tomato, tobacco, sugar beet, capsicum, and soil [J]. *Chirality*, 2008, 20(2): 125–129.
- [9] 梁宏武. 几种典型手性农药对映体的环境行为及水生生物毒性研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2014.  
Liang HW. Studies on stereoselective environments behaviors and aquatic toxicity of several chiral pesticides [D]. Beijing: China Agricultural University, 2014.
- [10] 刘宏程, 冯磊, 王志飞, 等. 三唑酮在土壤中的降解产物和手性选择性[J]. *农药*, 2012, 51(5): 344–346, 350.  
Liu HC, Feng L, Wang ZF, *et al.* The degradation and entioselection of triadimefon pest in soil [J]. *Agrochemicals*, 2012, 51(5): 344–346, 350.
- [11] 骆冲, 黄聪灵, 朱富伟, 等. 两种叶菜中 5 种典型手性农药对映体的超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)分析方法研究[J]. *分析测试学报*, 2018, 37(3): 294–299.  
Luo C, Huang CL, Zhu FW, *et al.* Chiral resolution of five enantiomers of chiral pesticides in two leaf vegetables by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with chiral stationary phase [J]. *J Instrum Anal*, 2018, 37(3): 294–299.
- [12] 黄玉芬, 骆冲, 黄健祥, 等. QuEChERS-LC-MS/MS 同时测定土壤中 3 种典型手性农药对映体[J]. *农产品质量与安全*, 2019, (2): 29–34.  
Huang YF, Luo C, Huang JX, *et al.* Simultaneous extraction and determination of three typical chiral pesticides in soil using a QuEChERS-based method and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Qual Saf Agro-Prod*, 2019, (2): 29–34.
- [13] 张文华, 谢文, 侯建波, 等. 超高效液相色谱法对 6 种三唑类农药对映体的拆分及其在黄瓜中的残留分析[J]. *色谱*, 2019, 37(12): 1356–1362.  
Zhang WH, Xie W, Hou JB, *et al.* Chiral separation of six triazole pesticide enantiomers by ultra-performance convergence chromatography and residue determination in cucumber [J]. *Chin J Chromatogr*, 2019, 37(12): 1356–1362.
- [14] 赵悦臣. 水果和茶叶中四种手性农药对映体多残留分析方法研究[D]. 天津: 天津农学院, 2016.  
Zhao YC. The research of multiple residue analysis of four chiral pesticides in fruit and tea [D]. Tianjin: Tianjin Agricultural University, 2016.
- [15] 黄笏丹. 几种手性农药在栅藻和蝌蚪中的选择性富集及毒性效应研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2015.  
Huang JD. Enantioselective bioaccumulation and toxicity effects of several chiral pesticides on *scenedesmus obliquus* and *rana nigromaculata* tadpoles [D]. Beijing: China Agricultural University, 2015.
- [16] 潘蓉, 陈红平, 尹鹏, 等. 茶叶中乙酰甲胺磷及甲胺磷对映体的气相色谱法分离与测定[J]. *分析测试学报*, 2014, 33(7): 766–772.  
Pan R, Chen HP, Yin P, *et al.* Direct isolation and determination of acephate and methamidophos enantiomers in tea by gas chromatography [J]. *J Instrum Anal*, 2014, 33(7): 766–772.
- [17] 戴守辉, 赵桦林, 王敏, 等. 手性气相色谱质谱法测定莲藕及底泥中的多氯联苯对映体[J]. *分析化学*, 2012, 40(11): 1758–1763.  
Dai SH, Zhao YL, Wang M, *et al.* Determination of polychlorinated biphenyls enantiomers in lotus root and sediment by chiral gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2012, 40(11): 1758–1763.
- [18] 曹志刚, 李来生, 程彪平, 等.  $\beta$ -环糊精液相色谱固定相拆分和测定梨中烯唑醇对映体含量[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(1): 16–22.  
Cao ZG, Li LS, Cheng BP, *et al.* Separation and determination of diniconazole enantiomers in pear on  $\beta$ -Cyclodextrin-based stationary phase by HPLC [J]. *J Instrum Anal*, 2016, 35(1): 16–22.
- [19] 赵悦臣, 张新忠, 罗逢健, 等. 超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱法测定水果和茶叶中手性农药顺式-氟环唑对映体残留[J]. *分析化学*, 2016, 44(8): 1200–1208.  
Zhao YC, Zhang XZ, Luo FJ, *et al.* Residue determination of cis-epoxiconazole enantiomers in fruit and tea by ultra performance convergence chromatography combined with quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2016, 44(8): 1200–1208.
- [20] Zhao PF, Wang ZK, Gao X, *et al.* Simultaneous enantioselective determination of 22 chiral pesticides in fruits and vegetables using chiral liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2019, 277: 298–306.

(责任编辑: 于梦娇)

## 作者简介

蒋明明, 硕士研究生, 主要研究方向为药物合成、分离和分析。

E-mail: 1152989394@qq.com

刘宏程, 博士, 研究员, 主要研究方向为农产品质量与品质分析检测。

E-mail: liuorg@163.com