

QuEChERS-高效液相色谱法测定苹果中 多菌灵和噻菌灵

杨丽芬^{1*}, 杨忠平², 邵 林¹, 李 涛¹, 赵海云¹, 李晓翔¹

(1. 大理州食品检验检测院, 大理 671000; 2. 广西职业技术学院食品与生物技术学院, 南宁 530226)

摘 要: **目的** 以固相萃取(solid phase extraction, SPE)、QuEChERS 作为前处理方法, 采用高效液相色谱检测苹果中多菌灵和噻菌灵。**方法** 样品加乙腈、MgSO₄、无水 NaCl、NaAc 提取, 离心, 取上清液加 PSA 净化, 离心, 取 2 mL 上清液用氮气吹干, 用 1.0 mL 流动相溶解后, 经高效液相色谱测定, 外标法定量。**结果** 多菌灵和噻菌灵在 0.5~10 µg/mL 范围内线性关系良好, 线性相关系数(r^2)均大于 0.9999, 在 0.50、2.0 和 10 µg/mL 3 个添加水平下, 加标回收率为 84.15%~99.28%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 1.69%~3.40% ($n=6$), 检出限小于 0.1 mg/kg。**结论** 与 SPE 法相比, QuEChERS 法具有更低的检出限、操作简单快速, 适用于苹果中多菌灵和噻菌灵的检测。

关键词: 固相萃取; QuEChERS; 多菌灵; 噻菌灵; 高效液相色谱; 苹果

Determination of carbendazim and probenazole in apple by QuEChERS-high performance liquid chromatography

YANG Li-Fen^{1*}, YANG Zhong-Ping², SHAO Lin¹, LI Tao¹, ZHAO Hai-Yun¹, LI Xiao-Xiang¹

(1. Food Inspection and Testing Institute of Dali, Dali 671000, China; 2. The College of Food and Biotechnology, Guangxi Vocational and Technical College, Nanning 530226, China)

ABSTRACT: Objective With solid phase extraction (SPE) and QuEChERS as pretreatment methods, to detect the carbendazim and probenazole in apples by high performance liquid chromatography. **Methods** The sample was extracted with acetonitrile, MgSO₄, anhydrous NaCl and NaAc and centrifuged. The supernatant was purified with PSA and centrifuged, 2 mL purified solution was concentrated to near dry and dissolved by 1.0 mL mobile phase, then detected by HPLC, and quantified by external standard method. **Results** Carbendazim and probenazole had good linear relationships in the range of 0.5~10 µg/mL, and the linear correlation coefficients (r^2) were all more than 0.9999. The average recoveries were 84.15%~99.28% at the three spiked levels of 0.50, 2.0 and 10 µg/mL, and the relative standard deviations (RSDs, $n=6$) were in the range of 1.69% to 3.40%. The limits of detection (LODs) were below 0.1 mg/kg. **Conclusion** Compared with SPE, QuEChERS is found to have lower detection limits, and is simple and rapid, which is suitable for the determination of carbendazim and probenazole in apple.

KEY WORDS: solid phase extraction; QuEChERS; carbendazim; probenazole; high performance liquid chromatography; apple

*通讯作者: 杨丽芬, 工程师, 主要研究方向为农药、兽药残留及食品添加剂检测。E-mail: yanglifenhgn@163.com

*Corresponding author: YANG Li-Fen, Engineer, Dali Institute for Food Control, Dali 671000, China. E-mail: yanglifenhgn@163.com

1 引言

我国是水果生产大国, 苹果产量居于世界首位。多菌灵和噻菌灵属于苯并咪唑类杀菌剂, 是高效、低毒和广谱的内吸性杀菌剂, 广泛应用于果蔬、花卉及农作物病害的防治, 是苹果生产和加工过程中经常使用的农药, 这类农药在自然环境中降解较慢, 有一定的毒性^[1], 多菌灵残留能引起肝病和染色体畸变, 对哺乳动物有毒害, 已有动物实验表明噻菌灵具有急性肾毒性^[2]。而这类农药易在水果中残留, 苹果是目前市场上销量最大的水果之一, 因此检测苹果中该类农药的残留对消费者的健康非常重要。

目前, 农药残留检测的前处理方法主要有液液萃取法^[3,4]、固相萃取法^[5-11]、固相微萃取^[12]、分散固相萃取^[13]等, 传统的液液萃取法需要使用多种溶剂反复萃取, 操作繁琐、有机溶剂用量大、毒性大。固相萃取法应用较为成熟, 但操作较复杂, 耗时较长。相对于传统的前处理方法, QuEChERS 法^[14](quick, easy, cheap, effective, rugged, safe)具有快速、简单、便宜、有效、可靠和安全的优点, QuEChERS 法已有多个版本, 其中 2 个官方方法是 EN 15662 法^[15]和 AOAC 2007.01 法^[16]。目前, 苯并咪唑类杀菌剂的检测方法主要有高效液相色谱法^[17,18]、液相色谱-串联质谱法^[19,20]。液相色谱-串联质谱法具有良好的选择性和灵敏度, 但仪器昂贵、使用成本高, 应用受到一定限制。而高效液相色谱仪操作简便且成本较低, 应用较普遍。因此本研究采用 QuEChERS 法结合高效液相色谱对苹果中多菌灵、噻菌灵进行了提取分析, 通过比较固相萃取(solid phase extraction, SPE)、QuEChERS 2 种不同前处理方法, 并优化筛选了 QuEChERS 中的提取盐和净化剂, 旨在建立一种简单、快速、可靠的苹果中多菌灵、噻菌灵的测定方法, 以期为苹果中多菌灵、噻菌灵的检测提供参考。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

多菌灵、噻菌灵的质量浓度均为 100 $\mu\text{g/mL}$ (农业部环境保护科研监测所); 甲醇、乙腈(色谱纯, 德国 Merck 公司); 无水硫酸镁(MgSO_4)、盐酸(四川西陇科学股份有限公司); 无水乙酸钠(NaAc , 天津市光复科技发展有限公司); 水合柠檬酸氢二钠 $[\text{Na}_2\text{HCit} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$ 、阿法埃莎(中国)化学有限公司]; 二水合柠檬酸三钠($\text{Na}_3\text{Cit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氯化钠(NaCl)、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); ODS C_{18} 填料(50 μm , 60 $\text{\AA}$)、PSA(N-丙基乙二胺)填料(40~63 μm , 60 $\text{\AA}$)(天津博纳艾杰尔公司); 固相萃取小柱(Lab Quick MCX 60 mg/3 mL)(北京安美生医药科技有限公司)。

2.2 仪器与设备

Agilent 1260 高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司); Mixer B-400 均质仪(瑞士 BUCHI 公司); IKA VORTEX 2 混匀器(德国 IKA 公司); QUINTIX-1CN 电子天平(感量 0.1 mg, 德国 Sartorius 公司); 数显水浴恒温振荡器(常州市国立试验设备研究所); LT-ET 氮吹仪(北京莱伯泰科仪器股份有限公司); HC-3018R 高速冷冻离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司); UPH-IV-20T 超纯水机(四川优普超纯科技有限公司)。

2.3 标准溶液的配制

分别准确吸取 1.0 mL 多菌灵、噻菌灵标准物质溶液至 10 mL 容量瓶中, 用乙醇、甲醇分别将其各自定容, 配制成质量浓度均为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液, 于 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 保存备用。准确移取多菌灵、噻菌灵标准储备液用流动相逐级稀释成 0.5、1.0、2.0、5.0、10 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准工作液。

2.4 样品前处理

2.4.1 样品预处理

无农药有机苹果购于当地超市。将苹果洗净, 用高速组织捣碎机匀浆, 以获得最均质的样品。储存在冰箱中待用。

2.4.2 SPE 法

称取 10.0 g 均质苹果样品于 100 mL 锥形瓶中, 加入 20 mL 甲醇, 均质 1 min, 在机械往复式振荡器上振荡 30 min, 过滤, 收集滤液, 取 10 mL 上清液于 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴蒸干, 用 5 mL 0.1 mol/L 盐酸溶液将残余物溶解以备净化。

预先将固相萃取小柱(LabQuick MCX, 60 mg/3 mL)用 2 mL 甲醇、2 mL 2%氨水进行活化。将上述提取溶液移入活化后的固相萃取小柱, 待样液完全流出后, 依次用 2 mL 2%氨水、2 mL 2%氨水-甲醇溶液、2 mL 0.1 mol/L 盐酸、3 mL 甲醇淋洗, 弃去全部流出液, 整个淋洗过程流速控制在 1 滴/S。最后用 3 mL 4%氨水-甲醇溶液洗脱, 将洗脱液氮吹浓缩至干(温度 $45\text{ }^\circ\text{C}$)。用 1.0 mL 流动相溶解残渣, 过 0.45 μm 滤膜后待测。

2.4.3 QuEChERS 法

称取 10.0 g($\pm 0.1\text{ g}$)均质苹果样品, 并置 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 乙腈, 涡旋混匀, 加入 4 g 无水 MgSO_4 、1 g NaCl 、1 g 无水 NaAc , 不要将粉末遗撒在离心管的螺纹口或边缘上, 盖紧瓶盖涡旋 2 min, 确保溶剂与样品充分接触, 以 4000 r/min 离心 5 min; 移取静置后的 5 mL 上清液于 15 mL 离心管中, 加入 125 mg PSA 和 750 mg 无水 MgSO_4 , 盖紧瓶盖, 涡旋混匀 2 min, 以 4000 r/min 离心 5 min; 取 2 mL 上清液于 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴用氮气吹干, 用 1.0 mL 流动相溶解残渣, 过 0.45 μm 滤膜后待测。

2.5 色谱条件

色谱柱为 ZORBAX Eclipse XBD-C18(150 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相为 0.02 mol/L 磷酸盐缓冲液: 乙腈(75:25, 体积比), 使用前经 0.22 μm 滤膜过滤; 流速为 1.0 mL/min; 色谱柱温度 30 °C; 进样量为 10 μL, 检测波长为 286 nm。

3 结果与分析

3.1 QuEChERS 的前处理条件优化

加入乙腈, 混匀, 使水相与乙腈充分接触, 然后加入无水 MgSO_4 和提取盐, 提取之后再加入 C_{18} 、PSA、石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)等吸附剂净化。

3.1.1 提取盐的选择

QuEChERS 的提取盐主要有 NaCl、无水 NaAc、柠檬酸钠和水合柠檬酸氢二钠。其中 NaCl 可以提高离子强度, 使基质中的水分与乙腈提取液充分分离; 无水 NaAc 可以使萃取环境处于一个弱碱性环境, 柠檬酸钠和水合柠檬酸氢二钠缓冲盐使萃取环境处于温和的 pH 值下, 确保目标化合物的稳定^[21]。

以加标 2 μg/mL 噻菌灵和多菌灵混合标准液的苹果为样品, 分别采用 NaCl(A 组)、NaAc(B 组)、 $\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HCit}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (C 组)、NaCl+ NaAc(D 组)、NaCl+ $\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HCit}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (E 组)为提取盐, 其他实验条件相同作对比, 实验结果见图 1。

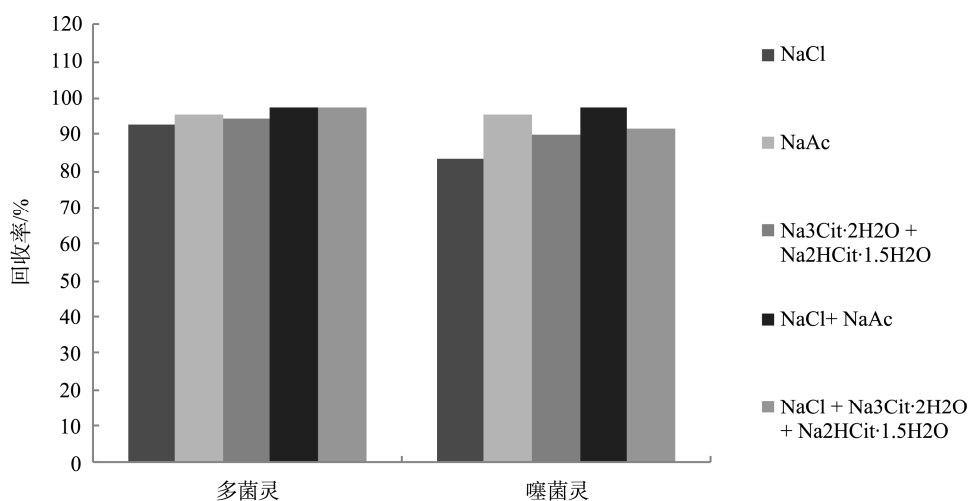


图 1 不同提取盐对回收率的影响

Fig.1 Effect of different extraction salts on the recovery

由图 1 可以看出, D 组多菌灵和噻菌灵回收率高于其他几个组, 所以最终选择 NaCl+ NaAc 为提取盐。

3.1.2 吸附净化剂的选择

QuEChERS 法的吸附净化剂主要有 3 种, 分别是 C_{18} 、PSA、GCB, 其中 C_{18} 吸附基质中的脂肪、多环芳烃等非极性、弱极性以及中等极性化合物, PSA 作为弱阴离子交换剂, 对基质中的脂肪酸、有机酸、植物多酚类等极性化合物、极性色素及糖有较好的吸附作用, GCB 强烈吸附基质中的色素和非极性、弱极性化合物^[21]。

苹果的主要成分有水、糖类、蛋白质、有机酸、纤维素、维生素、矿物质、酚类及黄酮类物质。考虑到 GCB 会吸附平面及对称结构的化合物, 会吸附多菌灵和噻菌灵, 所以初步排除了 GCB, 而用 C_{18} 和 PSA 作为吸附剂来作比较。

以加标 2 μg/mL 噻菌灵和多菌灵混合标准液的苹果为样品, 分别采用 PSA+ C_{18} (A 组)、PSA(B 组)、 C_{18} (C 组)为

吸附剂, 其他实验条件相同作对比, 实验结果见图 2。

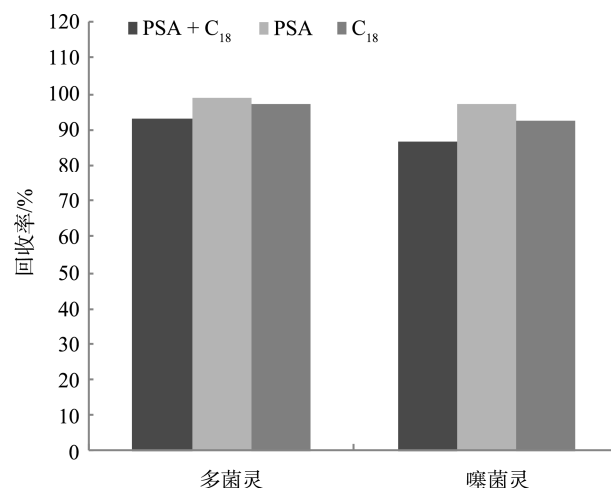


图 2 不同净化剂对回收率的影响

Fig.2 Effect of different purification reagents on the recovery

由图 2 可以看出, B 组多菌灵和噻菌灵回收率最高, 所以选择 PSA 作为吸附净化剂。

3.2 线性范围和检出限、定量限

将浓度分别为 0.5、1.0、2.0、5.0、10 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准工作液上机检测, 多菌灵、噻菌灵的混合标准工作液色谱图如图 3。以各组分的浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 作标准曲线。结果表明: 待测组分在 0.5~10 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性关系良好, 能满足定量分析的需求。多菌灵和噻菌灵的线性方程、线性范围和相关系数见表 1。

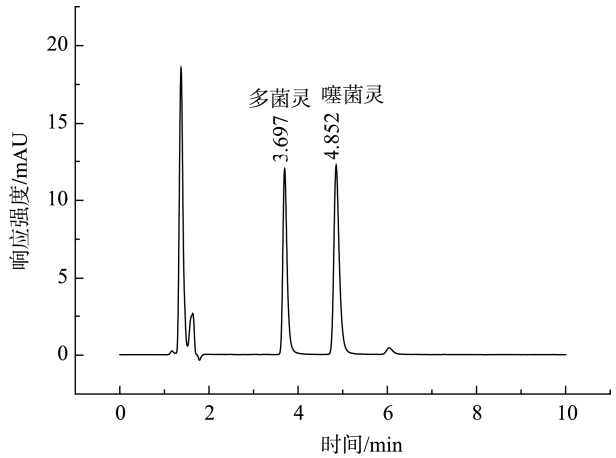


图 3 多菌灵、噻菌灵混合标准工作液色谱图
Fig.3 Chromatograms of carbendazim and probenazole standard solution

表 1 多菌灵和噻菌灵的线性方程、相关系数
Table 1 Calibration curve and linear correlation coefficient of carbendazim and probenazole

名称	线性回归方程	相关系数	线性范围/($\mu\text{g/mL}$)
多菌灵	$Y=40.88432X-0.0244915$	0.99995	0.5~10
噻菌灵	$Y=55.44496X-3.48451$	0.99994	0.5~10

以 3 倍信噪比计算检出限(limit of detection, LOD), 10 倍信噪比计算定量限(limit of quantitation, LOQ), 结果如表 2 所示。从表 2 可以看出 SPE 和 QuEChERS 的检出限较为接近, QuEChERS 具有较低的检出限和定量限。

表 2 多菌灵和噻菌灵的检出限、定量限
Table 2 The limit of detection and the limit of quantitation of carbendazim and probenazole

名称	检出限/(mg/kg)		定量限/(mg/kg)	
	SPE	QuEChERS	SPE	QuEChERS
多菌灵	0.015	0.013	0.050	0.043
噻菌灵	0.026	0.021	0.086	0.070

3.3 方法的回收率和精密度

以空白苹果为样品, 添加 0.50、2.0 和 10 $\mu\text{g/mL}$ 水平的混合标准液, 按照两种不同的前处理方法, 进行回收率实验, 每个加标浓度平行测定 6 次, 计算平均加标回收率和相对标准偏差(RSD), 结果见表 3。SPE 法、QuEChERS 法加标样品色谱图如图 4~5。SPE 法的加标回收率在 79.23%~85.10% 之间, RSD 值在 1.25%~6.32% 之间, QuEChERS 法的加标回收率在 84.15%~99.28% 之间, RSD 值在 1.69%~3.40% 之间。两种不同前处理方法测定苹果中多菌灵、噻菌灵均有较好的回收率和重复性。

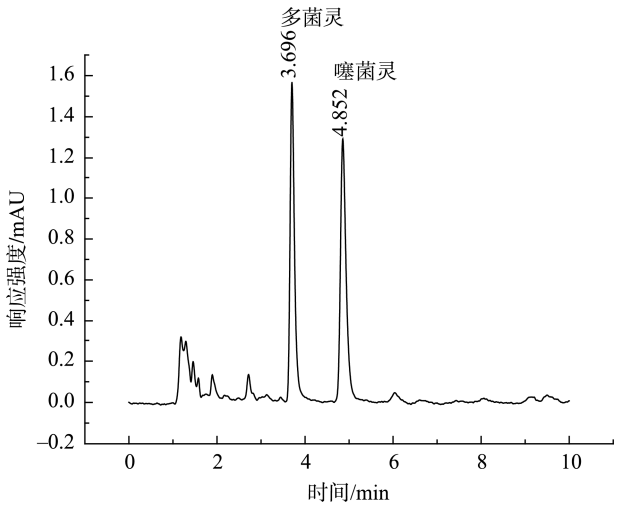


图 4 SPE 法加标多菌灵和噻菌灵样品色谱图
Fig.4 Chromatograms of the sample spiked with carbendazim and probenazole of SPE

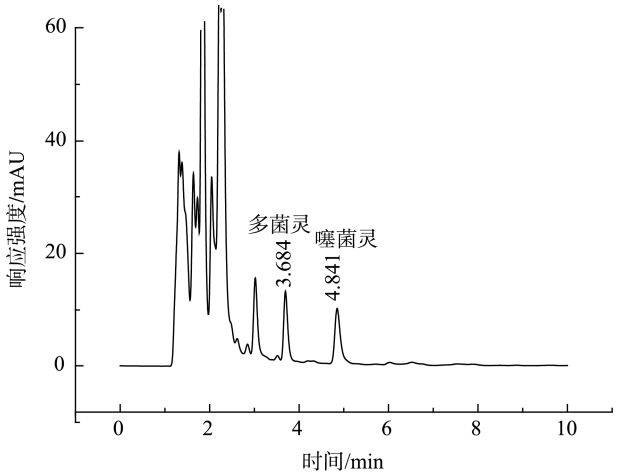


图 5 QuEChERS 法加标多菌灵和噻菌灵样品色谱图
Fig.5 Chromatograms of carbendazim and probenazole standard solution of QuEChERS

表 3 2 种不同前处理方法中多菌灵、噻菌灵的加标回收率和相对标准偏差($n=6$)

Table 3 Recoveries and relative standard deviations of carbendazim and probenazole by two different preparation methods ($n=6$)

名称	前处理方法	回收率/%			RSD/%		
		0.5 $\mu\text{g/mL}$	2.0 $\mu\text{g/mL}$	10 $\mu\text{g/mL}$	0.5 $\mu\text{g/mL}$	2.0 $\mu\text{g/mL}$	10 $\mu\text{g/mL}$
多菌灵	SPE	79.23	81.47	82.73	1.57	1.25	4.13
	QuEChERS	99.28	95.38	97.31	1.69	3.40	3.30
噻菌灵	SPE	85.10	81.70	83.29	1.53	1.50	6.32
	QuEChERS	96.61	84.15	88.87	1.72	2.93	2.27

4 结 论

分别采用 SPE、QuEChERS 法两种前处理方法联合高效液相色谱测定苹果中多菌灵和噻菌灵, 测定结果具有良好的准确度和精密度。与传统的 SPE 法相比, QuEChERS 法所需提取溶剂少、提取效率高、廉价且操作简单, 分析处理时间短, 具有节能、环保、可靠等优点, 并且具有更低的方法检出限。因此, QuEChERS-高效液相色谱法适用于测定苹果中多菌灵和噻菌灵。

参考文献

[1] 林郁. 农药应用大全[M]. 北京: 农业出版社, 1989.
Lin Yu. Application of pesticide [M]. Beijing: Agricultural Publishing House, 1989.

[2] 于功昌, 王筱芬. 多菌灵的毒理学研究进展[J]. 职业与健康, 2008, (17): 1834-1835.
Yu GC, Wang XF. Research progress of toxicology of carbendazim [J]. Occup Health, 2008, (17): 1834-1835.

[3] 孙霞, 蒋玉梅. 液液萃取法测定葡萄酒中的氨基甲酸乙酯[J]. 甘肃科技纵横, 2017, 46(12): 17-19.
Sun Xia, Jiang YM. Determination of ethyl carbamate in wine by liquid-liquid extraction [J]. Sci Technol Inform Gansu 2017, 46(12): 17-19.

[4] 王春利, 李天宝, 刘炜, 等. 液液萃取-气相色谱-质谱联用快速检测葡萄酒中 14 种农药残留[J]. 酿酒科技, 2012, (8): 112-115.
Wang CL, Li TB, Liu W, et al. Rapid determination of 14 kinds of pesticides residue in grape wine by gas chromatography-mass spectrometry with liquid-liquid extraction [J]. Liquor-Making Sci Technol, 2012, (8): 112-115.

[5] 刘永, 唐英斐, 宋金凤, 等. 固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 4 种有机磷农药及其代谢产物[J]. 色谱, 2014, 32(2): 139-144.
Liu Y, Tang YF, Song JF, et al. Determination of four organophosphorus pesticides and their metabolites in vegetables using solid-phase extraction coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2014, 32(2): 139-144.

[6] 田丽梅, 孙志勇, 向明, 等. 固相萃取-气相色谱法检测金银花中 9 种拟除虫菊酯农药残留[J]. 食品科学, 2015, 36(20): 239-241.
Tian LM, Sun ZY, Xiang M, et al. Determination of 9 pyrethroid pesticide residues in honeysuckle by solid phase extraction and gas chromatography [J]. Food Sci, 2015, 36(20): 239-241.

[7] 蒋宏, 王鹏, 朱龙仙. 葡萄酒中 17 种残留农药的固相萃取-气相色谱/负化学离子源质谱测定方法研究[J]. 酿酒科技, 2012, (5): 98-101.
Jiang H, Wang P, Zhu LX. Determination of 17 kinds of pesticide residues in grape wine by solid phase extraction-gas chromatography/negative chemical ionization mass spectrometry [J]. Liquor-Making Sci Technol, 2012, (5): 98-101.

[8] 赵光骞, 雷国明, 赵显正, 等. 固相萃取-GC-MS/MS 检测饮用水中常见的 8 种农残物[J]. 食品工业, 2018, 39(12): 273-276.
Zhao GQ, Lei GM, Zhao XZ, et al. Determination of 8 pesticide residuals in water by SPE-GC-MS/MS method [J]. Food Ind, 2018, 39(12): 273-276.

[9] 黄微, 李娜, 徐瑞哈, 等. 加速溶剂萃取-固相萃取净化-气相色谱-串联质谱法检测茶叶中 9 种拟除虫菊酯类农药残留[J]. 色谱, 2018, 36(12): 1303-1310.
Huang W, Li N, Xu RH, et al. Determination of nine pyrethroid pesticide residue in tea by gas chromatography-tandem mass spectrometry combined with accelerated solvent extraction and solid phase extraction [J]. Chin J Chromatogr, 2018, 36(12): 1303-1310.

[10] 刘滨, 陈瑶, 朱振瓯, 等. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定葡萄酒中 4 种新型杀菌剂[J]. 分析科学学报, 2018, 34(6): 837-840.
Liu B, Chen Y, Zhu ZO, et al. Determination of four fungicides in grape wine by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Anal Sci, 2018, 34(6): 837-840.

[11] 于徊萍, 张盼盼, 潘仲乐, 等. 固相萃取净化-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定大豆中 18 种酰胺类除草剂残留[J]. 环境化学, 2018, 37(11): 2581-2584.
Yu HP, Zhang PP, Pan ZL, et al. Determination of 18 amides herbicide residual in soybean by solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrum [J]. Environ Chem, 2018, 37(11): 2581-2584.

[12] 郭亚芸, 张宗磊, 蒋锡龙, 等. 固相微萃取与 GC-MS 联用检测白葡萄酒中三嗪类除草剂残留[J]. 山东农业科学, 2018, 50(11): 133-137.
Guo YY, Zhang ZL, Jiang XL, et al. Residual detection of triazine herbicides in white wine using SPME-GC/MS [J]. Shandong Agric Sci, 2018, 50(11): 133-137.

[13] 陈莹, 丛佩华, 聂继云, 等. 分散固相萃取-高效液相色谱法测定水果中多菌灵和噻菌灵[J]. 果树学报, 2008, (5): 769-773.
Chen Y, Cong PH, Nie JY, et al. Determination of residues of carbendazim and thiabendazole pesticides in fruits by dispersive solid-phase extraction (dispersive SPE) and HPLC [J]. J Fruit Sci, 2008, (5): 769-773.

[14] Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbaher D. Quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) approach for the determination of pesticide

- residues [C]. The 18th Annual Waste Testing and Quality Assurance Symposium Proceedings, 2002: 231–241.
- [15] EN 15662: 2008. Foods of plant origin–Determination of pesticide residues using GC–MS and/or LC–MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE–QuEChERS method [S].
- [16] Lehotay SJ. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: collaborative study [J]. JAOAC Int, 2007, 90(2): 485–520.
- [17] 李涛, 李文辉, 李俊毅, 等. HPLC 测定菠萝汁中多菌灵、噻菌灵和甲基硫菌灵[J]. 食品工业, 2017, 38(4): 289–291.
- Li T, Li WH, Li JY, *et al.* Determination of residuals of carbendazim, thiabendazole and thiophanate–methyl in pineapple juice by HPLC [J]. Food Ind, 2017, 38(4): 289–291.
- [18] 李朝静, 李培培, 陈敏, 等. 高效液相色谱—荧光法同时检测葡萄汁中 3 种苯并咪唑类农药[J]. 食品科学, 2016, 37(12): 192–196.
- Li ZJ, Li PP, Chen M, *et al.* Simultaneous determination of three benzimidazole fungicide residues in grape juice by high performance liquid chromatography with fluorescence detector [J]. Food Sci, 2016, 37(12): 192–196.
- [19] 黄文雯, 刘晓松, 郑玲, 等. LC–MS/MS 法测定浓缩果汁中 2–氨基苯并咪唑、多菌灵、噻菌灵、甲基硫菌灵的残留量[J]. 食品工业科技, 2012, 33(22): 56–59, 62.
- Huang WW, Liu XS, Zheng L, *et al.* Determination of 2–aminobenzimidazole, carbendazim, triabendazole, thiophanate–methyl in concentrated fruit juice by LC–MS/MS [J]. Sci Technol Food Ind, 2012, 33(22): 56–59, 62.
- [20] 李春丽, 乐渊, 尹桂豪, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法测定莲雾中多菌灵、噻菌灵和甲霜灵残留[J]. 农药学报, 2015, 17(5): 579–584.
- Li CL, Le Y, Yin GH, *et al.* Determination of carbendazim, thiabendazole and metalaxyl residues in wax–apple by ultra performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry [J]. Chin J Pestic Sci, 2015, 17(5): 579–584.
- [21] 李培培, 陈敏, 王军. QuEChERS–高效液相色谱法检测红葡萄酒中多菌灵和甲霜灵杀菌剂残留[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(1): 202–206.
- Li PP, Chen M, Wang J. Determination of carbendazim and metalaxyl pesticides in red wine by QuEChERS–high performance liquid chromatography [J]. Food Ferment Ind, 2015, 41(1): 202–206.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



杨丽芬, 硕士, 工程师, 主要研究方向为农药、兽药残留及食品添加剂检测。
E-mail: yanglifenhgn@163.com