

超高效液相色谱-串联质谱法检测芹菜和土壤中 灭蝇胺及其代谢物三聚氰胺残留

代艳娜, 刘青海*, 蒲继锋, 央 珍, 潘 虎, 张一帆

(西藏自治区农牧科学院农业质量标准与检测研究所, 拉萨 850032)

摘 要: **目的** 建立超高效液相色谱-串联质谱测定芹菜和土壤中灭蝇胺及其代谢物三聚氰胺残留的分析方法。**方法** 样品以甲醇:水=4:1(V:V)混合溶液提取, 经混合阳离子固相萃取柱净化, 亲水作用色谱柱分离, 以 10 mmol/L 乙酸铵溶液和乙腈作为流动相进行梯度洗脱, 通过电喷雾离子源正离子检测模式和多重反应监测模式测定, 同位素内标法定量。**结果** 灭蝇胺和三聚氰胺在 0.01~1.0 mg/L 范围内线性关系均较好, 检出限为 8.16×10^{-6} ~ 6.91×10^{-5} mg/kg, 在 0.01、0.1 和 1.0 mg/kg 3 个添加水平下, 方法回收率在 81.96%~108.81%, 相对标准偏差为 2.83%~6.19% ($n=5$)。**结论** 该方法简单、快速、准确, 适用于芹菜和土壤中灭蝇胺及其代谢物三聚氰胺的定性和定量检测。

关键词: 同位素内标; 超高效液相色谱-串联质谱法; 灭蝇胺; 三聚氰胺; 芹菜; 土壤

Determination of cyromazine and its metabolite melamine residues in celery and its soil by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry

DAI Yan-Na, LIU Qing-Hai*, PU Ji-Feng, YANG Zhen, PAN Hu, ZHANG Yi-Fan

(Institute of Agricultural Product Quality Standard and Testing Research, Tibet Academy of Agricultural and Animal Husbandry Sciences, Lhasa 850032, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of cyromazine and melamine residues in celery and its soil by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** The sample was extracted with methanol: water =4:1 (V:V) mixed solution, purified with mixed cationic solid phase extraction column, separated with hydrophilic chromatography column by gradient elution using 10 mmol/L ammonium acetate solution and acetonitrile as mobile phases, detected by electrospray ion source positive ion detection mode and multiple reaction monitoring mode, and quantified by isotope internal standard method. **Results** Cyromazine and melamine had a good linear relationship in the concentration range of 0.01–1.0 mg/L. The limits of detection were 8.16×10^{-6} – 6.91×10^{-5} mg/kg. The average recoveries were ranged from 81.96% to 108.81% for

基金项目: 西藏自治区自然科学基金项目(XZ2019ZRG-91)、西藏自治区科技厅重点研发与转化项目(XZ201801NB07)、国家农产品质量安全风险评估专项(GJFP2019007)、西藏自治区财政专项(XZNKYZBS-2020-C-029)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Tibet (XZ2019ZRG-91), the Key Research and Transformation Project of Department of Science and Technology of Tibet (XZ201801NB07), the National Agricultural Product Quality and Safety Risk Assessment (GJFP2019007), and the Financial Budget of Tibet (XZNKYZBS-2020-C-029)

***通讯作者:** 刘青海, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: 17199551@qq.com

***Corresponding author:** LIU Qing-Hai, Master, Assistant Professor, Institute of Agricultural Product Quality Standard and Testing Research, Tibet, Academy of Agricultural and Animal Husbandry Sciences, Lhasa 850032, China. E-mail: 17199551@qq.com

cyromazine and melamine at 3 spiked levels of 0.01, 0.1 and 1.0 mg/kg. The relative standard deviations were less than 6.19% ($n=5$). **Conclusion** This method is simple, rapid and accurate, and is suitable for the qualitative and quantitative determination of cyromazine and its metabolite melamine in celery and soil.

KEY WORDS: isotope-labeled internal standard; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; cyromazine; melamine; celery; soil

1 引言

蔬菜是人体所需维生素、矿物质及膳食纤维的主要来源之一。芹菜采收期长,且相比茄果类蔬菜种植管理简单、产量较高、经济效益高,是一种深受农户喜爱的种植蔬菜^[1]。近年来,随着西藏自治区政府建设特色产业力度的不断加大,设施蔬菜的种植面积不断扩增,在为农户带来丰厚收入的同时,也因管理技术、多茬栽培、防治措施不力等原因导致芹菜病虫害发生日益严重^[2]。斑潜蝇是大棚芹菜的主要虫害之一,严重影响芹菜的产量和品质,可能造成农户重大经济损失,减产 10%~20%^[3,4],严重时甚至减产 40%~70%。由于长期大量使用阿维菌素,斑潜蝇对阿维菌素已经产生较强抗性,当前公认最有效的防治斑潜蝇药剂为灭蝇胺。然而芹菜属于伞形科叶类蔬菜,容易产生农药残留,使用灭蝇胺必定给芹菜的质量安全带来一定程度的威胁。

灭蝇胺(cyromazine)又名环丙氨嗪,为 1,3,5-三嗪类昆虫生长调节剂,被用于控制动物厩舍内的苍蝇以及防治茄果类、豆类、叶菜类和花卉上的美洲斑潜蝇和潜叶蝇等农业害虫^[5]。联合国粮农组织(Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO)和世界卫生组织联合发布的报告指出,灭蝇胺降解之后的重要产物之一是三聚氰胺。国内外的相关研究也表明,灭蝇胺在农作物生长过程中会降解代谢产生三聚氰胺^[6],灭蝇胺在动物体内也会代谢产生三聚氰胺^[7],据报道,三聚氰胺在胃酸的作用下,可部分转化为三聚氰酸,三聚氰酸又与未转化的三聚氰胺形成结晶^[8]。当三聚氰胺饮食剂量高于 10000 mg/kg 时,会导致小鼠膀胱肿瘤^[9]。灭蝇胺作为一种农药已在许多国家进行登记,在我国,其被登记用来防治菜豆、黄瓜上的美洲斑潜蝇和潜叶蝇以及韭菜上的韭蛆^[10-13],尚未在芹菜上登记使用来防治斑潜蝇,然而在实际生产中存在灭蝇胺用于防治芹菜斑潜蝇的现象,目前仍缺乏其在芹菜中的最大残留限量(maximum residue limit, MRL)标准,因此,对芹菜质量安全的监管带来困难,也将对人体健康造成潜在风险。

目前尚未有灭蝇胺及其代谢物三聚氰胺的残留检测的相关标准。文献中关于灭蝇胺和三聚氰胺在不同基质中残留的分析方法主要为高效液相色谱法^[14,16]、液相色谱-质谱法^[15,17-20,22]和量子点荧光探针法^[21]。但鲜少见采用超

高效液相色谱-质谱联用同位素内标法方法同时检测芹菜及其土壤中灭蝇胺和三聚氰胺残留的研究报道。本研究采用亲水作用色谱柱进行分离,与液相色谱法相比分析时间短,可以同时检测灭蝇胺和三聚氰胺,改善了灭蝇胺在 C₁₈ 色谱柱上出峰早的问题^[1],峰形更好,与其他液相色谱-串联质谱法相比,采用同位素内标法,更好地解决了基质效应问题且回收率更好,并尝试建立同位素内标-超高效液相色谱-串联质谱法检测芹菜及其土壤中灭蝇胺及其代谢物三聚氰胺残留,旨在为其在芹菜上的风险评估、检测标准制定和安全使用提供参考。

2 材料与方法

2.1 样品采集、制备与储存

芹菜和土壤样品于 2020 年 1 月份采集于西藏自治区拉萨市堆龙德庆区羊达设施农业示范园。

2.2 仪器与试剂

ACQUITY UPLC H-class 超高效液相色谱系统(美国 Waters 公司); 4500 Qtrap 三重四级杆串联质谱仪(美国 AB SCIEX 公司); CombiMax K600 型蔬菜粉碎机(德国 BRAUN 公司); T18 型匀浆机(德国 IKA 公司); JA5002 电子天平($d=0.001$ g, 上海菁海仪器有限公司); 1-14K 高速冷冻离心机(德国 SIGMA 公司); R-300 旋转蒸发仪(瑞士 BUCHI 公司)。

灭蝇胺和三聚氰胺标准品(纯度 $\geq 99.2\%$, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); 三聚氰胺-¹³C 标准品(纯度 $\geq 99.5\%$, 德国 WITEGA 公司); MCX 混合阳离子固相萃取柱(6 mL, 150 mg, 美国 Waters 公司); 甲醇、乙腈(色谱纯, 美国 Fisher 公司); 乙酸铵(色谱纯, 迪马科技有限公司); 有机系滤膜(0.22 μm , 岛津技迹上海商贸有限公司); 实验室用水为超纯水。

2.3 实验方法

2.3.1 溶液配制

灭蝇胺和三聚氰胺标准溶液配制: 分别准确称取适量的灭蝇胺、三聚氰胺和三聚氰胺-¹³C 标准品于 10 mL 的容量瓶中, 用甲醇配成 3 份浓度各为 1000 mg/L 标准贮备液, -20 $^{\circ}\text{C}$ 保存。然后分别移取 0.5 mL 标准贮备液, 置于 50 mL 棕色容量瓶中, 用乙腈稀释成浓度为 10 mg/L 标准液。灭蝇胺和三聚氰胺标准液再用乙腈-10 mmol/L 乙酸铵

(9:1, V:V)稀释成浓度为 1 mg/L 和 0.1 mg/L 的工作液, 三聚氰胺- ^{13}C 标准液用乙腈-10 mmol/L 乙酸铵(9:1, V:V)稀释成浓度为 1 mg/L 的工作液。

甲醇-水提取液: 取 800 mL 甲醇, 加入 200 mL 超纯水, 混合均匀。

1 mol/L 盐酸溶液: 取质量分数为 36%~38%浓盐酸约 98 mL, 用水定容至 1000 mL, 混合均匀。

体积分数为 5%氨水-甲醇洗脱液: 取氨水 5 mL, 用甲醇定容至 100 mL, 混合均匀。

10 mmol/L 乙酸铵水溶液: 称取 0.77 g 乙酸铵于烧杯中, 加水溶解, 转移至 1000 mL 容量瓶中, 摇匀定容至刻度。

2.3.2 样品前处理

①采样和试样制备

抽取有代表性的芹菜样品及其土壤, 在 2 h 内运到实验室。芹菜样品去掉表面泥土和明显腐坏、萎蔫部分后将样品切成小段, 匀浆后留取 300 g 左右样品装入玻璃样品瓶中。土壤样品不用风干, 去除植物残株和石子后混匀, 取 300 g 左右样品装入玻璃样品瓶中。均保存在-20 °C冰箱中, 待测。

②提取

称取 20 g(精确至 0.01 g)粉碎的芹菜和过筛的土壤样品于 100 mL 玻璃离心管中, 准确加入 200 μL 1 mg/L 三聚氰胺- ^{13}C 工作液, 再加入 50 mL 甲醇-水提取液, 在 12000 r/min 下用高速匀浆机匀浆提取 2 min, 再加入 4 mL 1 mol/L 盐酸溶液, 涡旋混匀 1 min, 然后 5000 r/min 离心, 5 min, 取上清液转移到 100 mL 容量瓶中, 用甲醇-水提取液定容至 100 mL, 备用。

③净化

MCX 固相萃取小柱先依次用 5 mL 甲醇、5 mL 水进行活化。然后取上清液 10 mL 过柱, 再依次用 5 mL 水、5 mL 甲醇淋洗, 彻底抽干后, 用 8 mL 5%氨水甲醇溶液洗脱, 收集洗脱液于鸡心瓶中, 40 °C 下旋转蒸发至干, 用 2 mL 的乙腈-10 mmol/L 乙酸铵(9:1, V:V)溶液复溶, 过 0.22 μm 有机系滤膜。

2.3.3 液相色谱-串联质谱条件

(1) 液相色谱条件

美国 phenomenex 的 Luna HILIC 色谱柱(100 mm $\times$ 2.0 mm, 3 μm); 柱温为 35 °C, 进样体积 3 μL , 流动相 A 相为含 10 mmol/L 乙酸铵水溶液, B 为乙腈, 流速: 0.3 mL/min, 洗脱梯度: 0.5~2.5 min, 95% B~80% B; 3.00~5.0 min, 80% B~95% B。

(2) 质谱条件

采用 ESI 正离子多反应监测(multiple- reaction monitoring, MRM)模式; 雾化气流速 50.0 L/h; 辅助加热气流速 50.0 L/h; 气帘气流速 30.0 L/h; 喷雾电压 5500 V; 辅助加热气温度 550 °C, 各目标物在 MRM 模式下的质谱采集参数见表 1。

3 结果与分析

3.1 色谱条件优化

由于灭蝇胺及其代谢物三聚氰胺属于极性较大的化合物, 对色谱柱和流动相具有选择性, 本文比较了日本资生堂的 CAPCELL PAK MG-III C_{18} 色谱柱(100 mm $\times$ 2.0 mm, 3 μm) 和美国 phenomenex 的 Luna HILIC 色谱柱(100 mm $\times$ 2.0 mm, 3 μm) 2 种色谱柱对灭蝇胺及其代谢物三聚氰胺影响, 结果发现在相同色谱条件下, 灭蝇胺在 CAPCELL PAK MG-III C_{18} 色谱柱上出峰较早, 而三聚氰胺却不出峰。在美国 phenomenex 的 Luna HILIC 色谱柱(100 mm $\times$ 2.0 mm, 3 μm) 三聚氰胺可以保留, 且灭蝇胺在美国 phenomenex 的 Luna HILIC 色谱柱(100 mm $\times$ 2.0 mm, 3 μm) 色谱柱上保留能力较好, 保留时间相比 CAPCELL PAK MG-III C_{18} 色谱柱要推迟 1.2~1.6 min, 因此确定美国 phenomenex 的 Luna HILIC 色谱柱(100 mm $\times$ 2.0 mm, 3 μm) 作为分离色谱柱。进一步考察了乙腈-水溶液、甲醇-水溶液、乙腈-10 mmol/L 乙酸铵溶液作为流动相对目标化合物色谱峰和响应值的影响。结果表明, 有机相选用乙腈-10 mmol/L 乙酸铵溶液时, 灭蝇胺及其代谢物三聚氰胺的质谱响应及重现性较佳。考虑水相中加入 0.1%甲酸后, 可以在电喷雾正离子(ESI+)模式电离时提供 H^+ , 从而提高待测物的离子化效率, 达到改善峰形、提高分离效果的作用, 本文比较了在水相加入 0.1%的甲酸和 10 mmol/L 乙酸铵、仅在水相中加入 0.1%的甲酸 2 种情况, 发现灭蝇胺及其代谢物三聚氰胺色谱分离及质谱电离无显著差异。综合考虑, 采用乙腈-10 mmol/L 乙酸铵溶液作为流动相进行梯度洗脱, 优化后的色谱图如图 1, 可以看出 2 种农药色谱峰峰形较好, 且出峰位置没有干扰峰。

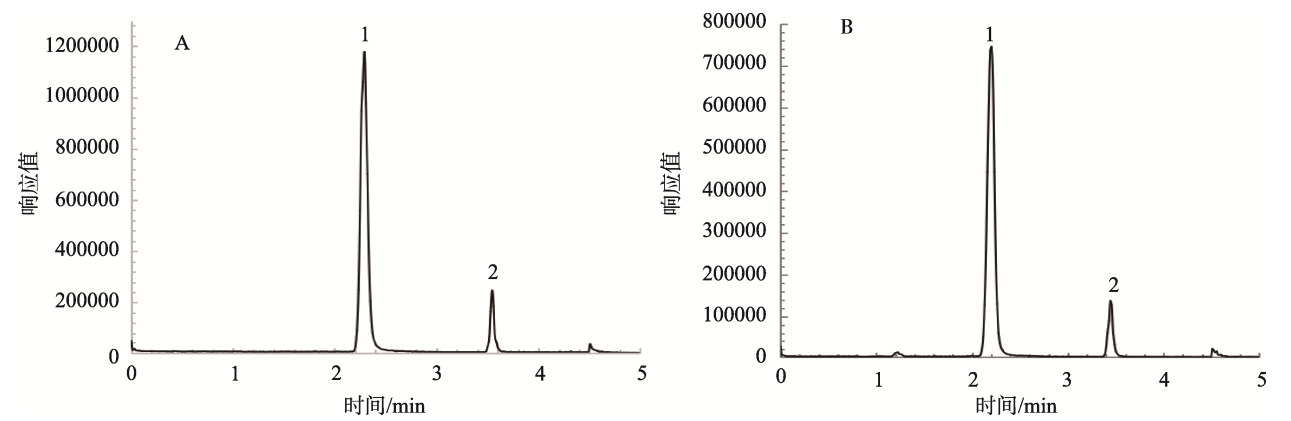
3.2 质谱条件优化

分别将灭蝇胺、三聚氰胺和其内标的标准溶液配制成 0.1 mg/L 浓度的溶液, 不接液相色谱, 使用手动针泵进样方式直接连接质谱, 先在正离子模式下全扫描, 确定目标物的分子离子, 然后将分子离子作为母离子, 给予一定的碰撞能量和碰撞气体, 再次全扫描二级离子, 选取丰度相对较大、干扰相对较小的两个子离子分别作为定量及定性离子, 并优化去簇电压和碰撞能量, 3 种化合物质谱参数优化结果见表 1, 质谱图见图 2。

3.3 前处理条件优化

3.3.1 提取条件优化

按照文献^[9]中提出的前处理条件, 本文对比了甲醇水溶液的比例对提取效果的影响, 分别用甲醇:水=4:1 和 9:1(V:V)的提取液进行提取, 实验结果表明, 甲醇:水=4:1(V:V)提取效果更好, 灭蝇胺和三聚氰胺在芹菜和土壤样品中回收率相对较好。

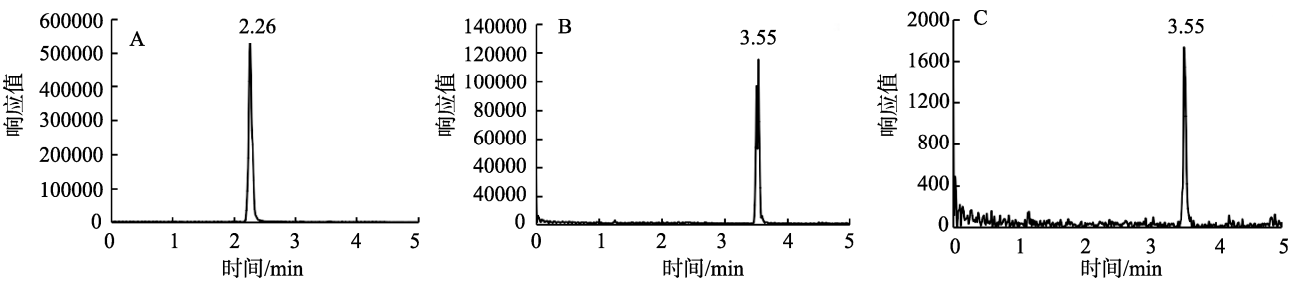


注: 1.灭蝇胺; 2.三聚氰胺; A.芹菜基质; B.土壤基质。
图 1 灭蝇胺和三聚氰胺在芹菜及其土壤中的典型 TIC 图
Fig.1 Typical TIC spectrum of cyromazine and melamine in celery and its soil

表 1 灭蝇胺、三聚氰胺和三聚氰胺-¹³C 质谱参数
Table 1 Chromatogram parameters of cyromazine,melamine and melamine-¹³C

分析物	离子对(m/z)	保留时间/min	碰撞能量 CE/eV	去簇电压 DP/V
灭蝇胺	167.0>85.0*	2.26	41	60
	167.0>125.3		28	65
三聚氰胺	127.0>85.0*	3.55	23	50
	127.0>68.0		38	61
三聚氰胺- ¹³ C	129.8>87.1*	3.55	25	40
	129.8>70.0		37	43

注: *为定量离子



注: A.灭蝇胺; B.三聚氰胺; C.三聚氰胺-¹³C(均为 5 μg/L)。
图 2 灭蝇胺、三聚氰胺和三聚氰胺-¹³C 标准品色谱图
Fig.2 The chromatogram of cyromazine, melamine and ¹³C-melamine

3.3.2 净化条件优化

样品经过优化的提取条件提取后, 分别选用 SCX 固相萃取柱和 MCX 固相萃取小柱对目标物进行净化, 实验结果显示, MCX 柱的净化效果相对较好, 分析原因可能是其填料克服传统硅胶基质混合型固相萃取吸附剂的局限性, 表现出较好的净化效果。

3.4 方法的线性范围、相关系数和检出限

基质效应是质谱法测定时无法避免的, 用外标法

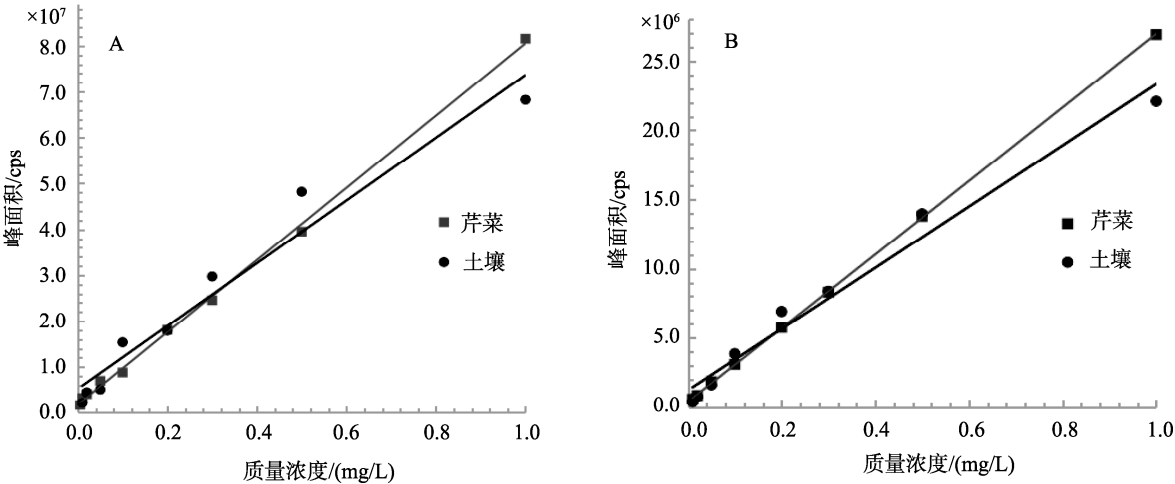
测定时灭蝇胺和三聚氰胺的绝对回收率偏低, 本方法采用空白芹菜样品及空白土壤样品, 添加一定浓度内标三聚氰胺-¹³C 后经前处理, 得到的含内标的相应基质, 分别加入不同体积的灭蝇胺和三聚氰胺标准储备液配制成 0.001、0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.3、0.5、1 mg/L 标准工作曲线进行定量。结果表明: 灭蝇胺在质量浓度 0.01 ~ 1.0 mg/L 范围内, 灭蝇胺和三聚氰胺在芹菜和土壤基质中峰面积(Y)与质量浓

度(X)间呈良好的线性关系,灭蝇胺及其代谢物三聚氰胺标准工作曲线见图 3,以信噪比 $S/N=3$ 计算检出限(limit of detection, LOD),线性范围、线性方程、相关系数见表 2。

3.5 回收率及精密度实验

以空白芹菜和土壤样品为基质,在 0.01、0.1 和 1.0 mg/kg 3 个水平下进行加标回收实验,结果如表 3 所示,灭蝇胺及其代谢物三聚氰胺平均回收率在 81.96 ~ 108.81%,

相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 2.83% ~ 6.19%,结果比较满意。当浓度 $0.005\text{ mg/kg} < C \leq 0.01\text{ mg/kg}$ 时,回收率均在 76.26% ~ 89.52%之间,相对标准偏差 $\leq 6.08\%$,当浓度 $0.01\text{ mg/kg} < C \leq 0.1\text{ mg/kg}$ 时,回收率均在 88.71% ~ 108.30%之间,相对标准偏差 $\leq 6.19\%$,当浓度 $0.1\text{ mg/kg} < C \leq 1.0\text{ mg/kg}$ 时,回收率均在 99.12% ~ 116.79%之间,相对标准偏差 $\leq 5.75\%$,因此,该检测方法用于芹菜及其土壤中灭蝇胺和三聚氰胺的残留分析准确可靠。



注: A.灭蝇胺; B.三聚氰胺。

图 3 灭蝇胺和三聚氰胺在芹菜及其土壤中的标准曲线

Fig.3 Standard curve of cyromazine and melamine in celery and its soil

表 2 灭蝇胺和三聚氰胺在芹菜及其土壤中的回归方程和检出限

Table 2 Detection limits and regression equations of cyromazine and melamine in celery and its soil

分析物	基质	保留时间/min	线性范围/(mg/L)	回归方程	相关系数 r	检出限/(mg/kg)
灭蝇胺	芹菜	2.29	0.01~1.0	$Y = 7.90442 \times 10^7 X + 1.61810 \times 10^6$	0.9991	8.16×10^{-6}
	土壤	2.26	0.01~1.0	$Y = 2.4735310^4 X + 521.81567$	0.9946	1.05×10^{-5}
三聚氰胺	芹菜	3.55	0.01~1.0	$Y = 2.66846 \times 10^7 X + 3.15717 \times 10^5$	0.9998	6.91×10^{-5}
	土壤	3.53	0.01~1.0	$Y = 7.90436 \times 10^3 X + 84.26310$	0.9985	2.30×10^{-5}

表 3 灭蝇胺和三聚氰胺在芹菜及其土壤中的添加回收率和相对标准偏差($n=5$)

Table 3 Recoveries and relative standard deviations of cyromazine and melamine in celery and its soil ($n=5$)

基质	添加水平/(mg/kg)	灭蝇胺回收率/%		三聚氰胺回收率/%	
		平均值/%	RSD/%	平均值/%	RSD/%
芹菜	0.01	81.96	2.96	82.30	6.08
	0.10	92.75	3.60	100.88	6.19
	1.00	106.28	5.75	108.08	3.91
土壤	0.01	84.95	4.59	82.55	3.61
	0.10	98.05	5.59	95.15	2.83
	1.00	108.81	4.31	108.72	4.88

3.6 实际样品测定

采用已建立的方法对拉萨设施蔬菜基地采集的 30 份芹菜样品和土壤样品进行检测, 检出 2 份芹菜样品中有灭蝇胺残留, 含量分别为 2.01、0.705 mg/kg, 土壤样品均未有残留, 由于灭蝇胺尚未在芹菜上进行登记, 也没有限量标准, 无法判定是否存在超标现象, 但存在一定的安全隐患, 需要相关部门加强监管。

4 结 论

本研究通过将同位素内标法定量结合超高效液相色谱-串联质谱法, 建立了同时测定芹菜和土壤中灭蝇胺及其代谢物残留的方法, 该方法前处理简单, 检测快速, 在不同添加水平下, 方法重现性好, 准确度和精密度等均符合农药残留分析方法要求, 为芹菜上使用灭蝇胺的风险评估、检测标准制定和安全使用提供参考, 为高原设施蔬菜中农药残留定性和定量提供依据。

参考文献

- [1] 胡剑文, 阮卓卿, 汤少英. 芹菜病虫害综合防治技术[J]. 南方农业, 2014, 8(18): 10-11.
Hu JW, Ruan ZQ, Tang SY, *et al.* Integrated pest and disease control technology of celery [J]. South China Agric, 2014, 8(18): 10-11.
- [2] 杨杰. 西藏设施蔬菜白粉病的发生规律及防治技术[J]. 西藏农业科技, 2014, 36(4): 27-29.
Yang J. The occurrence regularity and control techniques about powdery mildew of protected vegetable in Tibet [J]. Tibet J Agric Sci, 2014, 36(4): 27-29.
- [3] 金辉, 王世喜, 洪秀杰, 等. 棚室蔬菜受斑潜蝇为害的产量损失测定及防治指标研究[J]. 中国植保导刊, 2012, 32(12): 55-56.
Jin H, Wang SX, Hong XJ, *et al.* Study on yield loss measurement and control index of greenhouse vegetables after infested by *Liriomyza sativae* [J]. China Plant Prot, 2012, 32(12): 55-56.
- [4] 鲍永生. 巴州地区设施蔬菜发展现状及主要害虫绿色防控技术研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2016.
Bao YS. The Present situation and the prevention and control technology of pest on greenhouse vegetable in Bazhou region [D]. Shihezi: Shihezi University, 2016.
- [5] 蔡春平, 秦福龙, 薛芝敏, 等. 灭蝇胺及其代谢物三聚氰胺在银耳及银耳培养基料中的消解和残留[J]. 环境化学, 2012, 31(9): 1417-1422.
Cai CP, Qin FL, Xue ZM, *et al.* Residue dynamics of cyromazine and its metabolite melamine in tremella and culture material [J]. Environ Chem, 2012, 31(9): 1417-1422.
- [6] Root DS, Hongtrakul T, Dauterman WC. Studies on the absorption, residues and metabolism of cyromazine in tomatoes [J]. Pestic Sci, 1996, 48(1): 25-30.
- [7] The European agency for the evaluation of medicinal products veterinary medicines and inspections [R]. Committee FOR veterinary medicinal Products Cyromazine Summary Report (2), Europ, 2001.
- [8] Wikipedia [EB/OL]. [2020-04-03]. http://en.Wikipedia.org/wiki/Cyanuric_acid.
- [9] 王京文, 周航, 卜惠斐, 等. 灭蝇胺及其代谢物三聚氰胺在大棚黄瓜上的残留降解动态[J]. 农药, 2011, 50(2): 130-132, 140.
Wang JW, Zhou H, Bu HW, *et al.* The degradation dynamics of cyromazine and its metabolite melamine on cucumbers in greenhouse [J]. Agrochemicals, 2011, 50(2): 130-132, 140.
- [10] 秦卓, 赵飞, 孔维娜. 几种杀虫剂对美洲斑潜蝇的防治效果[J]. 山西农业科学, 2014, 42(1): 57-59.
Qin Z, Zhao F, Kong WN. Control effects of insecticides on *Liriomyza sativae* [J]. J Shanxi Agric Sci, 2014, 42(1): 57-59.
- [11] 陈丽萍. 灭蝇胺在菜用大豆上的残留消解动态及安全性评价[J]. 中国农学通报, 2016, 32(13): 172-176.
Chen LP. Residue degradation dynamics and safety assessment of cyromazine on vegetable soybean [J]. Chin Agric Sci Bull, 2016, 32(13): 172-176.
- [12] 毛江胜, 李慧冬, 陈子雷, 等. 噻虫胺和灭蝇胺在非菜中的消解动态及初步膳食风险评估[J]. 山东农业科学, 2019, 51(3): 118-123.
Mao JS, Li HD, Chen ZL, *et al.* Dissipation dynamics and preliminary dietary risk assessment of clothianidin and cyromazine in Chinese chives [J]. Shandong Agric Sci, 2019, 51(3): 118-123.
- [13] 史彩华, 胡静荣, 杨玉婷, 等. 不同药剂和施药方法对韭蛆的田间防治效果[J]. 植物保护学报, 2018, 45(2): 282-289.
Shi CH, Hu JR, Yang YT, *et al.* Field control efficacy of various pesticides and different application methods against Chinese chive gnat *Bradysia odoriphaga* [J]. J Plant Prot, 2018, 45(2): 282-289.
- [14] 董娇, 曹宁阳, 耿鑫. 全自动固相萃取-高效液相色谱测定蔬菜中灭蝇胺残留[J]. 现代食品, 2018, (4): 94-98.
Dong J, Cao NY, Geng X. Determination of cyromazine in vegetable by automatic solid-phase extraction and HPLC [J]. Mod Food, 2018, (4): 94-98.
- [15] 魏茂琼, 王丽, 林涛, 等. 多菌灵和灭蝇胺在平菇及培养基料中的残留及消解动态[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(12): 4723-4728.
Wei MQ, Wang L, Lin T, *et al.* Residues of carbendazim and cyromazine in *pleurotus ostreatus* and growing medium and their degradation kinetics [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(12): 4723-4728.
- [16] Ge XS, Wu XQ, Wang JM, *et al.* Highly sensitive determination of cyromazine, melamine, and their metabolites in milk by molecularly imprinted solid-phase extraction combined with ultra-performance liquid chromatography [J]. J Dairy Sci, 2015, 98(4): 2161-2171.
- [17] 张从文, 李红梅. 蔬菜中灭蝇胺残留量的液质联用分析方法[J]. 安徽农学通报, 2018, 24(22): 91-95.
Zhang CW, Li HM. Analysis of cyromazine residues by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Anhui Agric Sci Bull, 2018, 24(22): 91-95.
- [18] 郭平, 万建春, 祝建新, 等. 液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 6 种极性农药残留量[J]. 化学分析计量, 2016, 25(2): 23-26.
Guo P, Wan JC, Zhu JX, *et al.* Determination of six kinds of polar pesticide residue in vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chem Anal Meter, 2016, 25(2): 23-26.
- [19] Meng Z, Shi ZH, Liang SX, *et al.* Rapid screening and quantification of cyromazine, melamine, ammeline, ammeline, cyanuric acid, and dicyandiamide in infant formula by ultra-performance liquid

- chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry and triple quadrupole mass spectrometry [J]. Food Control, 2015, 55: 158–165.
- [20] Chen DW, Zhao YF, Miao H, *et al.* A novel dispersive micro solid phase extraction using PCX as the sorbent for the determination of melamine and cyromazine in milk and milk powder by UHPLC-HRMS/MS [J]. Talanta, 2015, 134: 144–152.
- [21] 谭华东, 赵淑巧, 武春媛. CdSe/CdS 量子点荧光探针测定蔬菜中灭蝇胺的残留量[J]. 分析测试学报, 2019, 38(10): 1207–1212.
- Tan DH, Zhao SQ, Wu CY. Determination of cyromazine residues in vegetables using a fluorescence probe with CdSe /CdS quantum dots [J]. J Instrum Anal, 2019, 38(10): 1207–1212.
- [22] 徐军, 张盈, 董丰收, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速检测菜豆及土壤中的灭蝇胺残留[J]. 农药学报, 2012, 14(6): 654–658.
- Xu J, Zhang Y, Dong FS, *et al.* Determination of cyromazine residues in common bean and soil using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Pestic Sci, 2012,

14(6): 654–658.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



代艳娜, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为农产品质量安全与检测技术。
E-mail: dyn07123@163.com



刘青海, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。
E-mail: 17199551@qq.com