

超高效液相色谱-串联质谱法测定梨中 多抗·啶啉铜多残留

胡晨雷, 王全胜, 张亮, 付岩, 徐峰, 陈红霞, 吴银良*

(宁波市农产品质量检测中心, 宁波 315040)

摘要: **目的** 建立超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)测定梨中多抗霉素 B、啶啉铜多残留的分析方法。**方法** 啶啉铜在酸性条件下转化为 8-羟基喹啉后, 其与多抗霉素 B 经 1%乙酸溶液与甲醇(95:5, *V:V*)提取、PSA 净化后, 超高效液相色谱-串联质谱仪进行检测。**结果** 多抗霉素 B 和 8-羟基喹啉分别在 0.001~0.50 mg/L 和 0.0001~0.050 mg/L 浓度范围内, 基质标准工作液的浓度与响应值均呈良好的线性关系, 相关系数 $r \geq 0.999$ 。多抗霉素 B 和啶啉铜在梨中的添加水平分别为 0.010~1.0 mg/kg 和 0.005~1.0 mg/kg, 多抗霉素 B 的平均回收率在 84%~99%之间, 相对标准偏差最大为 5.2%; 啶啉铜平均回收率在 78%~88%之间, 相对标准偏差最大为 3.4%, 表明该方法的准确度和精密度均符合残留分析的要求。其中多抗霉素 B 和 8-羟基喹啉的方法检出限(limits of detection, LOD)分别为 1.0×10^{-11} g 和 1.0×10^{-12} g, 方法定量限(limits of quantification, LOQ)分别为 0.010 mg/kg 和 0.005 mg/kg。**结论** 该方法灵敏度较高, 有助于提高多抗霉素 B 和啶啉铜农药的残留风险监测水平。**关键词:** 多抗霉素 B; 啶啉铜; 梨; 超高效液相色谱-串联质谱法; 残留分析

Determination of polyoxin B and oxine-copper in pear by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

HU Chen-Lei, WANG Quan-Sheng, ZHANG Liang, FU Yan, XU Feng, CHEN Hong-Xia, WU Yin-Liang*

(Ningbo Agricultural Products Quality Testing Center, Ningbo 315040, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of polyoxin B and oxine-copper in pear by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** 8-hydroxy quinoline converted from oxine-copper and polyoxin B were extracted with 1% acetic acid solution and methanol (95:5, *V:V*), purified by PSA, and then detected by ultra liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Results** The correlation coefficient (r) was no less than 0.999 within the concentration range of 0.001-0.50 mg/L and 0.0001-0.050 mg/L of polyoxin B and 8-hydroxyquinoline, respectively, which indicated a satisfied linear relation between the areas and the concentrations of two target pesticides. Meanwhile, polyoxin B and oxine-copper were fortified into pear blank samples respectively to carry out the recovery tests. The addition levels of polyoxin B and oxine-copper in pear were 0.010 to 1.0 mg/kg and 0.005 to 1.0 mg/kg. The average recoveries of

基金项目: 宁波市农产品质量安全创新工程(2019CXGC006)

Fund: Supported by the Ningbo Agricultural Product Quality and Safety Innovation Project (2019CXGC006)

*通信作者: 吴银良, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为农兽药残留分析。E-mail: wupaddyfield@tom.com

*Corresponding author: WU Yin-Liang, Ph.D, Professor, Ningbo Agricultural Products Quality Dectect Center, Ningbo 315040, China. E-mail: wupaddyfield@tom.com

polyoxin B were ranged from 84% to 99%, and the maximum relative standard deviation was 5.2%. The average recoveries of oxine-copper were ranged from 78% to 88%, and the maximum relative standard deviation was 3.4%. The accuracy and precision were accorded with the request of residue analysis. The limits of detection (LOD) of polyoxin B and 8-hydroxyquinoline were 1.0×10^{-11} g and 1.0×10^{-12} g, respectively. Their respective limits of quantification (LOQ) were 0.010 mg/kg and 0.005 mg/kg. **Conclusion** The method is of higher sensitivity, which is helpful to improve the monitoring level of residual risk of polyoxin B and oxine-copper pesticides.

KEY WORDS: polyoxin B; oxine-copper; pear; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; residue analysis

0 引言

多抗霉素又称多氧霉素, 是广谱抗生素类生物源农药, 它是可链霉素阿苏变种产生的代谢物, 具有较好的内吸传导作用^[1], 其作用机制是干扰病原菌细胞壁几丁质的生物合成从而导致细胞死亡^[2], 该药主要对小麦白粉病、梨黑斑病、苹果落叶病等真菌性病害有良好的防治效果。啉铜是一种有机铜螯合物杀菌剂, 通过缓慢释放铜离子, 将作物表面包裹覆盖, 阻止真菌性和细菌性病害的萌发和侵入^[3], 从而实现良好的防治效果。目前, 这 2 种农药均得到了较为广泛的应用, 已登记于烟草、苹果、番茄、梨等近 40 种作物^[4]。我国尚未规定啉铜在梨中的最大残留限量(maximum residue limit, MRL), 但已规定了多抗霉素在梨中的 MRL 为 0.10 mg/kg^[5], 且二者残留物分别为啉铜和多抗霉素 B (结构式见图 1)。因此, 为有效监控含有多抗霉素以及啉铜农药的残留风险, 高效、普适、可靠的残留分析方法是不可或缺的。

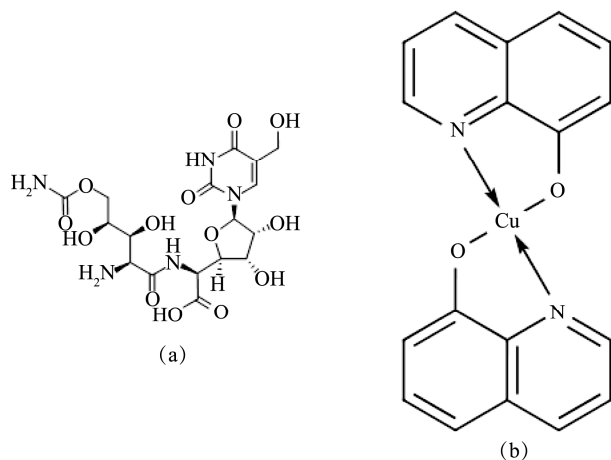


图 1 多抗霉素 B(a)、啉铜(b)的化学结构式

Fig.1 Chemical structure of polyoxin B (a) and oxine-copper (b)

目前, 相关国内外文献中对多抗霉素和啉铜的检测方法有液相色谱法、气相色谱法等, 如于胡月芳^[6]用乙酸乙酯淋洗, 佛罗里硅土固相萃取小柱净化, 氮气吹干,

通过毛细管电泳-电化学发光法(capillary electrophoresis electrochemiluminescence, CE-CEL)检测淮山中的多抗霉素 B; 张丽等^[7]用甲醇-水(3:7, V:V)溶液提取, WCX 柱净化, 通过超高效液相色谱串联质谱测定水果蔬菜中的多抗霉素 B 的残留; SONG 等^[8]以 1%甲酸溶液提取, C₁₈ 柱净化后, 用超高效液相色谱串联质谱测定多抗霉素 B; 徐小军等^[9]用 1%草酸溶液提取, HLB 柱净化, 超高效液相色谱检测啉铜; 陈思宇等^[10]用乙腈-0.1%盐酸溶液(14:1, V:V)提取, C₁₈ 填料净化, 高效液相色谱法分离; 姚杰等^[11]分别用 3%的硫酸水溶液、EDTA 溶液和乙腈振荡提取样品, 氮吹, 气相色谱-氮磷检测法检测啉铜; LIU 等^[12]用 QuEChERS 方法检测啉铜。结合以上相关文献^[6-12], 尚未发现用液相色谱-串联质谱法同时检测多抗霉素 B 和啉铜的方法, 因此, 本研究建立了同时检测梨中多抗霉素 B 和啉铜农药残留的超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS), 该方法更加高效、简单、普适, 可为多抗霉素和啉铜的残留风险监测提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Waters Xevo TQ-S 超高效液相色谱-串联质谱仪(美国 Waters 公司); 色谱柱 Agilent SB-Aq(3.0 mm×100 mm, 1.8 μm)、IKA KS4000ic 恒温振荡器、IKA GENIUS3 旋涡混合器(德国 IKA 公司); Sigma 3K15 高速离心机(德国 Sigma 公司); XPE205 电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司)等。

多抗霉素 B 标准品(纯度 29.0%)、啉铜标准品(纯度 92.7%)、8-羟基啉铜标准品(纯度 99.4%)(德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司); 乙腈(色谱纯, 德国 Merck 公司); 甲酸、乙酸[色谱纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司]; PSA 填料(40~63 μm, 美国 Agela 公司); C₁₈ 吸附剂(50 μm, 北京艾杰尔科技有限公司); 石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)(美国 Agilent 公司)。

梨空白样品品种为翠冠: 浙江省宁波市鄞州区农业

科学研究院实验田。

1.2 标准溶液配制

多抗霉素 B 标准储备液: 称取 34.68 mg(精确至 0.01 mg) 多抗霉素 B 标准品于 20.00 mL 容量瓶中, 用甲醇与水(5:5, $V:V$)溶液定容, 超声混匀得到 503 mg/L 标准储备液。

喹啉铜标准储备液: 称取 12.55 mg(精确至 0.01 mg) 喹啉铜标准品于 50.00 mL 容量瓶中, 用甲醇与水(5:5, $V:V$)溶液定容, 超声混匀得到 233 mg/L 标准储备液。

8-羟基喹啉标准储备液: 称取 10.57 mg(精确至 0.01 mg) 8-羟基喹啉标准品于 10.00 mL 容量瓶中, 用甲醇与水(5:5, $V:V$)溶液定容, 超声混匀得到 1051 mg/L 标准储备液。

标准中间液: 分别吸取 1.988 mL 多抗霉素 B、4.292 mL 喹啉铜和 0.951 mL 8-羟基喹啉标准储备液于对应 10.00 mL 容量瓶中, 以甲醇:水(5:5, $V:V$)溶液定容, 超声混匀得到各自 100 mg/L 标准中间液。

基质匹配混合标准工作液: 吸取 100 mg/L 多抗霉素 B 和 8-羟基喹啉混合标准中间液, 用空白样品定容溶液, 稀释配制浓度为 0.0001、0.0005、0.001、0.005、0.010、0.050、0.10、0.50 mg/L 一系列基质匹配混合标准工作液。

1.3 样品前处理

称取样品 5.00 g 于 50 mL 离心管中, 加入 20.0 mL 1% 乙酸溶液与甲醇(95:5, $V:V$), 以 350 r/min 于室温条件下振荡提取 30 min 后, 以 9500 r/min 离心 5 min, 用滤纸过滤收集所有提取液, 以 1% 乙酸溶液与甲醇(95:5, $V:V$)定容至 25.00 mL, 待净化。

吸取 2.00 mL 上清液, 加入 50 mg PSA 净化剂, 在漩渦振荡器上漩渦 1 min, 以 9500 r/min 离心 5 min 后, 取 0.50 mL 净化上清液加入 0.1% 甲酸溶液定容至 1.0 mL 后混合均匀, 过 0.22 μm 滤膜后, 供 UPLC-MS/MS 测定。

1.4 色谱及质谱条件

色谱条件: 流动相为 0.1%(体积分数)甲酸溶液(A)和甲醇(B), 采用梯度洗脱方法(表 1), 色谱柱柱温为 35 $^{\circ}\text{C}$; 进样体积为 10.0 μL 。

质谱条件: 同时检测多抗霉素 B 和 8-羟基喹啉。采用电喷雾离子源正离子扫描(electron spray ionization, ESI⁺), 多重反应监测方式(multiple reaction monitoring, MRM)(表

2), 毛细管电压为 2.50 kV, 雾化气流速为 1000 L/h, 锥孔气流速为 150 L/h, 离子源温度为 150 $^{\circ}\text{C}$; 雾化气温度为 500 $^{\circ}\text{C}$;

表 1 流动相梯度洗脱条件
Table 1 Gradient elution of the mobile phase

梯度	时间/min	A/%	B/%	流速/(mL/min)
1	0.00	95.0	5.0	0.300
2	1.00	95.0	5.0	0.300
3	1.20	5.0	95.0	0.300
4	3.00	5.0	95.0	0.300
5	3.10	95.0	5.0	0.300
6	5.00	95.0	5.0	0.300

1.5 添加回收率实验

称取梨空白样品各 5.00 g, 添加多抗霉素 B 标准溶液, 添加水平为 0.010、0.10、1.0 mg/kg, 同时添加喹啉铜标准溶液, 其添加水平分别为 0.005、0.10、1.0 mg/kg, 每个添加水平进行 5 次重复。按照上述步骤处理并检测, 分别计算多抗霉素 B、喹啉铜梨样品的平均添加回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。

1.6 结果计算

基质匹配外标法定量。按照第 1.2 节配制基质匹配混合标准工作液并进样检测, 得到一系列多抗霉素 B 和 8-羟基喹啉混合基质标准曲线。之后根据公式(1)计算样品中多抗霉素 B 和 8-羟基喹啉的残留量。

$$R=(\rho_1-b)/a \times (V_1 \times V_3 \times V_4)/(m \times V_2 \times V_5) \quad (1)$$

其中, R 为样品中多抗霉素 B 和 8-羟基喹啉的残留量, mg/kg; ρ_1 为样品进样溶液中多抗霉素 B 和 8-羟基喹啉浓度, mg/L; a 和 b 分别为多抗霉素 B 和 8-羟基喹啉混合基质标准曲线方程的斜率和截距; V_1 、 V_2 、 V_3 、 V_4 、 V_5 分别为提取体积、分取体积、定容体积、标样进样体积和样液进样体积, mL; m 为样品质量, g。

根据公式(2)计算样品中喹啉铜的残留量。

$$R_1=R/\alpha \quad (2)$$

其中, R_1 为喹啉铜的残留量, mg/kg; R 为 8-羟基喹啉的残留量, mg/kg; α 为喹啉铜转化为 8-羟基喹啉的转化率。

表 2 多重反应监测
Table 2 Condition of MRM

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间/s	锥孔电压/V	碰撞电压/eV
多抗霉素 B	508.2	102.0*	0.100	20	35
		429.2	0.100	20	15
8-羟基喹啉	146.1	128.0*	0.100	20	22
		118.0	0.100	20	20

注: *为定量离子。

2 结果与分析

2.1 仪器条件的优化

由于多抗霉素 B 和 8-羟基唑啉在质谱中能够被打碎, 因此采用 UPLC-MS/MS 进行检测。仪器优化过程中分别考察了 ESI^+ 和 ESI^- 下二者母离子及其碎片离子信息, 结果表明, 二者在 ESI^+ 条件下有着良好的仪器响应。进一步扫描发现, 多抗霉素 B 和 8-羟基唑啉的质核比(m/z)分别为 $508.2 > 429.2/508.2 > 102.0$ 和 $146.1 > 118.0/146.1 > 128.0$ 的离子碎片响应较高, 通过对仪器毛细管电压、锥孔电压等参数的优化, 使离子响应达到最高。此外, 多抗霉素 B 和 8-羟基唑啉在酸性和中性条件下稳定, 因此对流动相为乙腈-水、乙腈-0.1%甲酸溶液、甲醇-0.1%甲酸溶液、乙腈-0.25%甲酸溶液共 4 种流动相体系进行比较, 发现使用流动相为甲醇-0.1%甲酸溶液, 二者均具有良好的峰形和响应值。由于多抗霉素 B 和 8-羟基唑啉均是强极性化合物, 实验分别对比了 Agilent SB-Aq (3.0 mm×100 mm, 1.8 μ m)、Acquity UPLC^R BEH C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 1.7 μ m) 色谱柱, 发现多抗霉素 B 和 8-羟基唑啉在 C₁₈ 柱上保留时间很短, 与梨基质中的干扰成分无法有效分离; Agilent SB-Aq 柱不仅能兼容高水相的流动相, 还能有效地延长多抗霉素 B 和 8-羟基唑啉在色谱柱上的保留时间, 并有出色的峰型。所以选择 Agilent SB-Aq 柱。

2.2 前处理条件的优化

唑啉铜是有机铜螯合物, 在酸性条件下不稳定, 容易发生解离, 从而得到检测组分 8-羟基唑啉, 而多抗霉素 B 是强极性化合物在酸性和中性的条件下稳定且易溶于水, 根据二者的特点, 选取 0.1%甲酸溶液、1%乙酸溶液、乙腈、甲醇-1%乙酸溶液、甲醇-0.1%甲酸溶液, 分别考察上述溶液对二者的提取效率, 发现甲醇-1%乙酸溶液相较于其他的提取液具有提取效率高, 谱图背景相对较低的特点, 因此提取溶液选择甲醇-1%乙酸溶液。进一步对反应溶剂体积、反应时间进行了优化, 发现反应溶剂体积为 10、20、30 mL 和振荡提取 15、25、35 min 情况下, 振荡时间的延长对唑啉铜的回收率基本没有影响, 相同振荡时间下, 反应溶剂的体积为 10 mL 时回收率比 20 mL 时低, 20 mL 和 30 mL 时两者差别不大, 综合考虑溶剂节约等因素后确定了 20 mL 振荡 15 min 的提取条件。

为了尽量降低梨中背景干扰, 对净化吸附剂种类 (PSA、C₁₈、GCB) 及用量 (50、100、150 mg) 进行了研究, 结果表明, 2 mL 提取上清液用 PSA 净化后多抗霉素 B 回收率随着其用量的增加而降低, 使用 50 mg PSA 后背景干扰明显降低, 且多抗霉素 B 和 8-羟基唑啉的回收率最佳 (约 95%); 相同情况下 C₁₈ 净化对多抗霉素 B 的回收率基本没影响, 而 8-羟基唑啉回收率降低 (为 50%), GCB 净化后多

抗霉素 B 和 8-羟基唑啉的回收率仅为 40%。因此综合考虑采用 50 mg 的 PSA 对梨样品进行净化处理。

理论上, 10 mg/kg 的唑啉铜在 1%乙酸溶液环境中完全转化成 8-羟基唑啉的量为 8.25 mg/kg, 为确定唑啉铜在梨基质中的实际转化率, 分别取 0.10 mL 浓度为 5.0 mg/L、2.0 mg/L 的唑啉铜标准溶液, 以梨空白基质上清液定容至 20 mL, 按前处理方法进行处理, 以 UPLC-MS/MS 进行检测, 每组设 2 个重复。以 8-羟基唑啉标准曲线定量分析, 得到唑啉铜在梨基质中的平均转化率为 98%。

2.3 线性关系

由于含有 -NH、-OH 等基团的农药通常会表现出较强的基质效应^[13], 因此对多抗霉素 B 和 8-羟基唑啉在梨中的基质效应进行了初步研究。通常, 基质效应 (matrix effect, ME) 的强弱是用基质标准曲线的斜率与纯溶剂标准溶液曲线斜率的比值进行衡量的 (ME=基质标准斜率/溶剂标准斜率)^[14]。只有当 $0.8 < ME < 1.2$ 时, 基质效应才可被忽略。实验结果表明, 多抗霉素 B 和 8-羟基唑啉在梨基质中的 $ME \leq 0.75$, 表明存在较明显的基质效应, 故采用基质匹配外标法进行定量。

配制梨基质中浓度为 0.0001、0.0005、0.001、0.005、0.010、0.050、0.10、0.50 mg/L 一系列基质匹配混合标准工作液, UPLC-MS/MS 进行检测。结果表明, 多抗霉素 B 和 8-羟基唑啉分别在 0.001~0.50 mg/L 和 0.0001~0.050 mg/L 浓度范围内, 基质标准工作液的浓度与响应值均呈良好的线性关系, 相关系数 $r \geq 0.999$ 。以 3 倍信噪比计算, 多抗霉素 B 和 8-羟基唑啉的仪器检出限 (limits of detection, LOD) 分别为 3.24×10^{-5} mg/L 和 1.67×10^{-5} mg/L。多抗霉素 B 和 8-羟基唑啉的标准曲线如图 2 所示。

2.4 准确度与精密度

利用添加回收率实验来衡量分析方法的准确度和精密度, 多抗霉素 B 和唑啉铜的添加浓度分别为 0.010~1.0 mg/kg 和 0.005~1.0 mg/kg 时, 多抗霉素 B 在梨中的平均回收率在 84%~99% 之间, 相对标准偏差最大为 5.2%; 唑啉铜平均回收率在 78%~88% 之间, 相对标准偏差最大为 3.4%。多抗霉素 B 和唑啉铜的方法定量限 (limits of quantification, LOQ) 分别为 0.010 mg/kg 和 0.005 mg/kg。上述结果表明, 该方法的准确度和精密度均较好, 满足农药残留分析要求^[15], 基质标准溶液色谱图如图 3 所示。

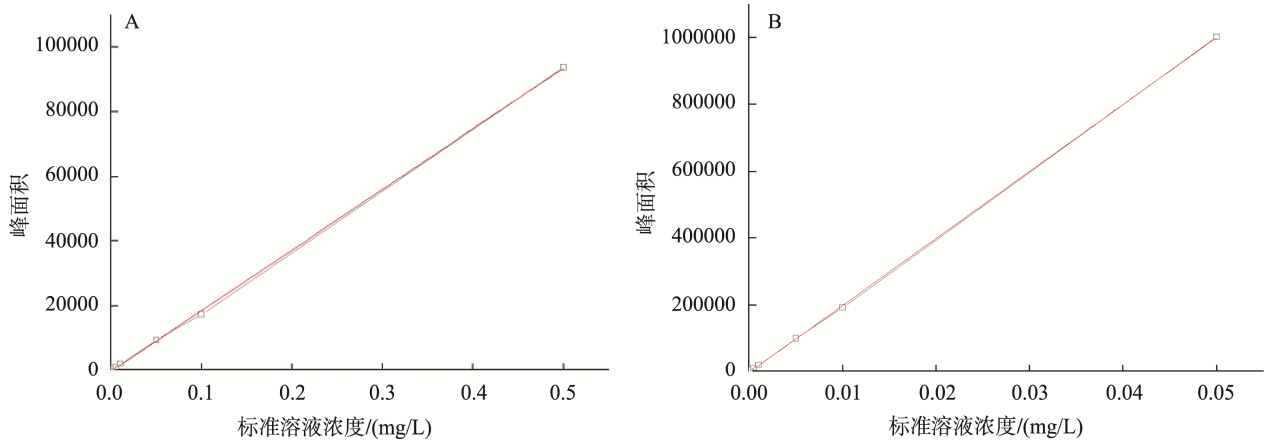
本研究中多抗霉素 B 和唑啉铜的方法 LOD 分别为 1.0×10^{-11} g 和 1.0×10^{-12} g。而根据已知文献, 张丽等^[7]研究中的多抗霉素 B 的方法 LOD 为 1.0×10^{-10} g, 肖浩等^[16]研究中的唑啉铜在水稻样品的方法 LOD 为 1.0×10^{-9} g; 徐娟等^[17]研究中唑啉铜在果蔬中的方法 LOD 为 5.0×10^{-11} g, 由此可见, 本方法具有较好的灵敏度且能满足其残留监测需求。

2.5 实际样品分析

为验证该分析方法的实际应用效果,于当地市场购买了梨样品,按照本研究方法进行分析。结果表明,在市场采购的梨样品中均未检出多抗霉素 B 和喹啉铜残留。

此外,进行了 50%多抗·喹啉铜干悬浮剂在梨树上的田间残留实验,其在梨树上的施药剂量为 800 倍液,施药

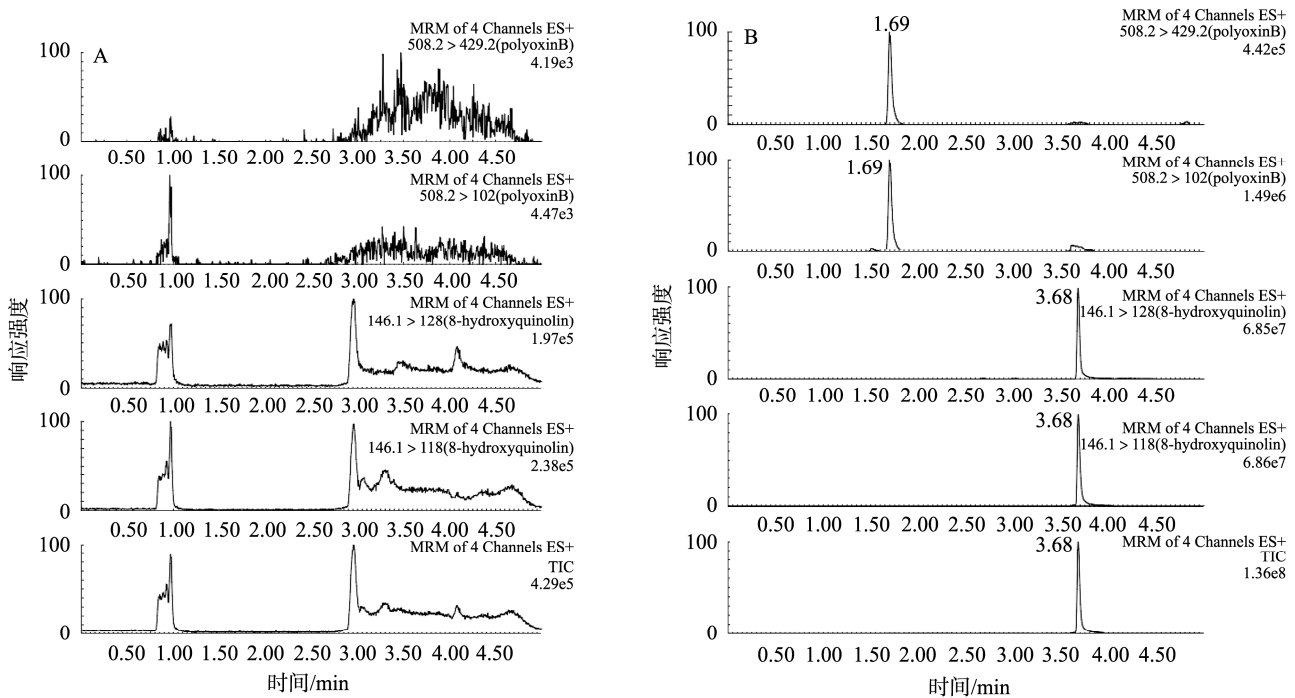
次数 4 次,施药间隔 10 d,采集距末次施药后 0 d 的样品进行检测(浙江梨 0 d 样品色谱图见图 4)。结果表明,多抗霉素 B 在梨样品上的初始沉积量为 0.02 mg/kg;喹啉铜在梨样品上的初始沉积量为 0.38 mg/kg。使用本分析方法均能检测出实际样品中多抗霉素 B 和喹啉铜的残留,表明其实际应用效果较好。



注: A: 多抗霉素 B(0.001~0.50 mg/L); B: 8-羟基喹啉(0.0001~0.050 mg/L)。

图 2 多抗霉素 B 和 8-羟基喹啉在梨基质中的标准曲线

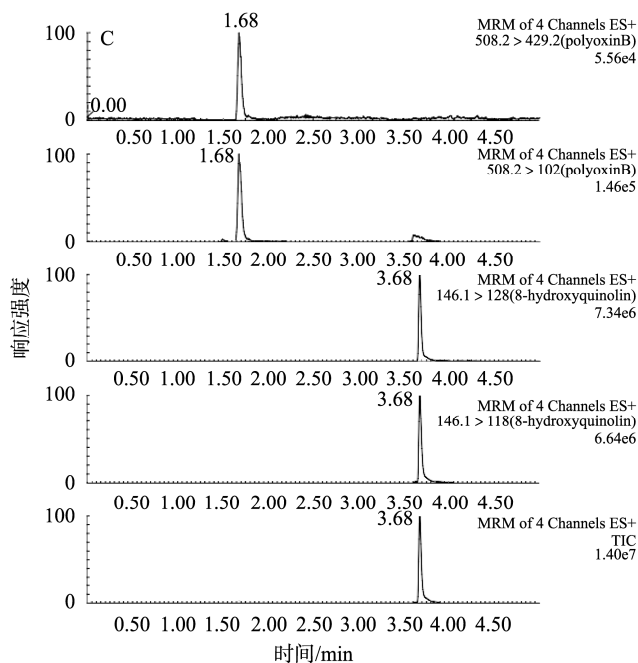
Fig.2 Standard curve of Polyoxin B and 8-Hydroxyquinoline in pear



注: A: 梨空白样品; B: 0.05 mg/L 基质匹配混合标准溶液。

图 3 多抗霉素 B 和 8-羟基喹啉在梨基质中的色谱图

Fig.3 Chromatograms of polyoxin B and 8-hydroxyquinoline in pear



注: C: 0.10 mg/L 多抗霉素 B 和啉啉铜添加样品。

图 3(续) 多抗霉素 B 和 8-羟基喹啉在梨基质中的色谱图

Fig.3 Chromatograms of polyoxin B and 8-hydroxyquinoline in pear

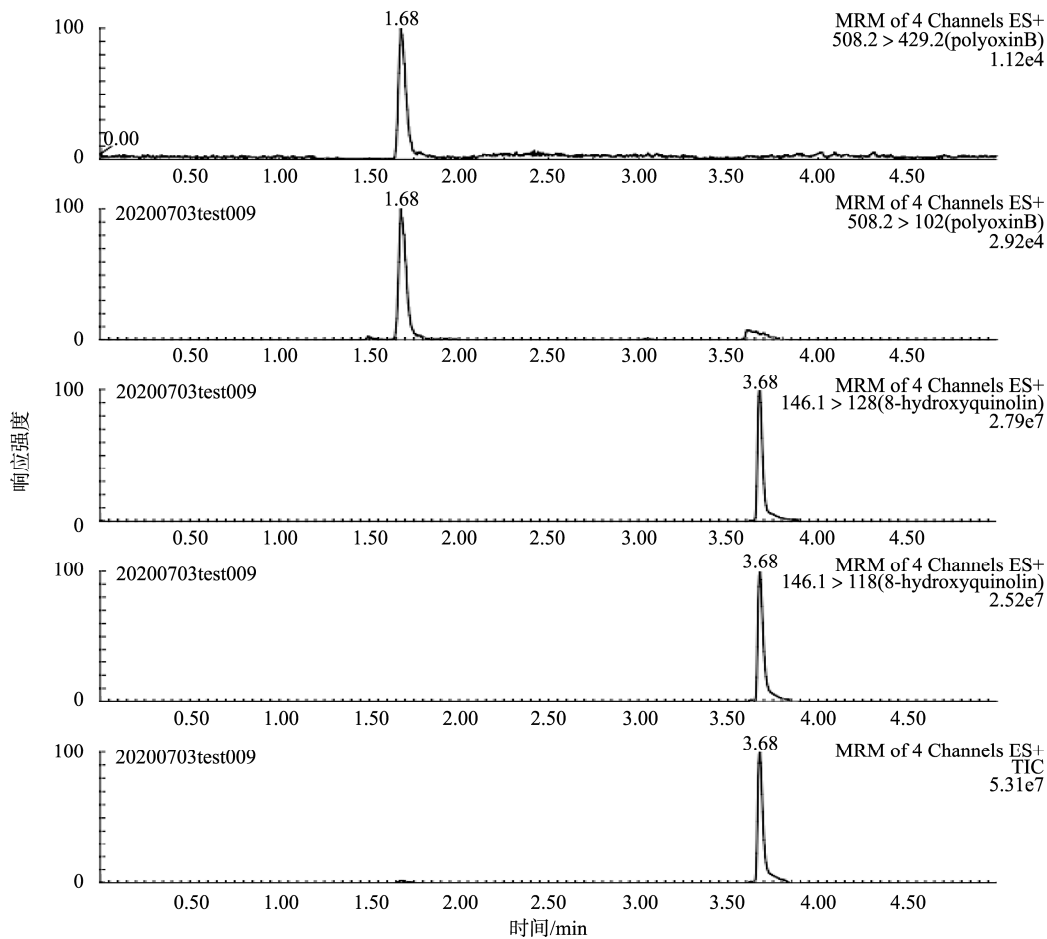


图 4 浙江梨 0 d 样品色谱图

Fig.4 Chromatograms of Zhejiang pear in 0 d sample

3 结论

通过对仪器条件和前处理的优化,建立了基于UPLC-MS/MS的多抗霉素B、喹啉铜多残留分析方法,实现对二者的同时、快速检测。喹啉铜在酸性条件下转化为8-羟基喹啉后,其与多抗霉素B经1%乙酸溶液与甲醇(95:5, V:V)提取、PSA净化后,超高效液相色谱-串联质谱仪(UPLC-MS/MS)进行检测,该方法高效、安全、环保、普适,可满足其残留风险监控的需要。

参考文献

- [1] 于福利, 宋喜峰, 姜军侠, 等. 多抗霉素B的高效液相色谱分析方法[J]. 农药, 2008, 47(3): 188-189.
YU FL, SONG XF, JIANG JX, *et al.* Determination of polyactin B by HPLC [J]. Pesticide, 2008, 47(3): 188-189.
- [2] 郭长英, 陈子雷, 丁蕊艳, 等. 多抗霉素B的HPLC-MS/MS分析方法[J]. 农药, 2020, 59(1): 34-36.
GUO CY, CHEN ZL, DING RY, *et al.* HPLC-MS/MS method for the analysis of polykangmycin B [J]. Pesticide, 2020, 59(1): 34-36.
- [3] 梁永星, 吴燕飞, 邓欣毅, 等. 喹啉铜原药高效液相色谱分析方法研究[J]. 现代农药, 2017, 16(6): 31-33.
LIANG YX, WU YF, DENG XY, *et al.* Study on the analytical method of quinoline copper by HPLC [J]. Mod Pesti, 2017, 16(6): 31-33.
- [4] 农业部农药检定所. 中国农药信息网-农药登记数据查询系统[EB/OL]. [2020-06-15]. <http://www.chinapesticide.gov.cn/hysj/index.jhtml>.
Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture. Pesticide registration data query system in China pesticide information network [EB/OL]. [2020-06-15]. <http://www.chinapesticide.gov.cn/hysj/index.jhtml>.
- [5] GB 2763—2019 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
GB 2763—2019 National food safety standard-Maximum residue limits of pesticides in food [S].
- [6] 胡月芳. 淮山中丙草胺和多抗霉素B的CE-ECL法同时检测[J]. 分子科学学报, 2014, 30(6): 504-508.
HU YF. Simultaneous determination of prochloraz and polyactin B in Huaishan by CE-ECL [J]. Acta Molecul Sci, 2014, 30(6): 504-508.
- [7] 张丽, 祝伟霞, 李继利, 等. 超高效液相色谱串联质谱测定水果蔬菜中多抗霉素B的残留[J]. 现代食品, 2018, (12): 138-140.
ZHANG L, ZHU WX, LI JL, *et al.* Determination of polyoxin B residues in fruits and vegetables by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Mod Food, 2018, (12): 138-140.
- [8] SONG SM, CHEN ZJ, WEI J, *et al.* Determination of polyoxin B in cucumber and soil using liquid chromatography tandem mass spectrometry coupled with a modified QuEChERS method [J]. Acta Chromatogr, 2018, 31(2): 157-163.
- [9] 徐小军, 付岩, 王全胜, 等. 喹啉铜在枇杷上的消解、储藏稳定性及风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(12): 3893-3897.
XU XJ, FU Y, WANG QS, *et al.* Digestion, storage stability and risk assessment of copper quinoline on loquat [J]. J Food Saf Qual, 2020,

11(12): 3893-3897.

- [10] 陈思宇, 王明月, 林冰, 等. 分散固相萃取法测定黄瓜中的喹啉铜残留量[J]. 热带作物学报, 2019, 40(7): 1449-1454.
CHEN SY, WANG MY, LIN B, *et al.* Determination of copper quinoline residues in cucumber by dispersive solid phase extraction method [J]. Chin J Tropical Crops, 2019, 40(7): 1449-1454.
- [11] 姚杰, 刘传德, 周先学, 等. 气相色谱-氮磷检测法检测喹啉铜在苹果中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2016, 18(1): 130-134.
YAO J, LIU CD, ZHOU XX, *et al.* Determination of the residue and digestion dynamics of copper quinoline in apples by gas chromatography-nitrogen and phosphorus detection method [J]. Chin J Pestic Sci, 2016, 18(1): 130-134.
- [12] LIU XW, YANG Y, CHEN YZ, *et al.* Dissipation, residues and risk assessment of oxine-copper and pyraclostrobin in citrus [J]. Food Addit Contam, 2019, 36(10): 1538-1550.
- [13] 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]. Pesticide, 2017, 56(3): 162-167.
- [14] PUCCI V, DIPS, ALFIERI A, *et al.* A novel strategy for reducing phospholipid-based matrix effect in LC-ESI-MS bioanalysis by means of Hybrid SPE [J]. J Pharm Biomed Anal, 2009, 50(5): 867-871.
- [15] NY/T 788—2018 农药残留试验准则[S].
NY/T 788—2018 Guideline on pesticide residue trials [S].
- [16] 肖浩, 龚道新, 吴亮, 等. 高效液相色谱法测定稻田样品中喹啉铜残留[J]. 农药学报, 2015, 17(1): 106-110.
XIAO H, GONG DX, WU L, *et al.* Determination of copper quinoline residues in paddy field samples by high performance liquid chromatography [J]. Chin J Pestic Sci, 2015, 17(1): 106-110.
- [17] 徐娟, 李敏青, 邵琳智, 等. 液相色谱-串联质谱法测定果蔬中喹啉铜的残留量[J]. 分析科学学报, 2019, 35(6): 847-852.
XU J, LI MQ, SHAO LZ, *et al.* Determination of copper quinolate residues in fruits and vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Acta Anal Sci, 2019, 35(6): 847-852.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



胡晨雷, 主要研究方向为农药残留分析。
E-mail: 1143296590@qq.com



吴银良, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为农药残留分析。
E-mail: wupaddyfield@tom.com