

在线固相萃取液相色谱-串联质谱法同时测定 食品中的敌敌畏和敌百虫

张晶^{1,2}, 孟娟², 杨奕^{1,2}, 尹杰^{1,2*}, 邵兵^{1,2}

(1. 北京市疾病预防控制中心, 食物中毒诊断溯源技术北京市重点实验室, 北京 100013;

2. 北京市预防医学研究中心, 北京 100039)

摘要: **目的** 利用在线固相萃取液相色谱-串联质谱技术建立猪肉、火腿和腊肉中敌敌畏和敌百虫的同时检测方法。**方法** 样品中的目标化合物经 50%乙腈水溶液提取, 上清液用水稀释后经 HP XBridgeTM C₈ 柱富集, BEH C₁₈ 色谱柱分离, 甲醇和水梯度洗脱, 三重四极杆质谱电喷雾正离子模式下采集数据, 基质匹配外标曲线法定量。**结果** 敌敌畏和敌百虫的线性范围为 0.2~50.0 µg/kg, 相关系数 $r^2 > 0.99$; 猪肉、火腿和腊肉中敌敌畏的定量限分别为 0.2、0.2 和 0.5 µg/kg, 敌百虫的定量限分别为 0.5、0.5 和 1.0 µg/kg。3 个加标水平的平均回收率为 75.6%~104.9%, 相对标准偏差 < 20%。**结论** 与已有的检测技术相比, 该方法快速、简单、灵敏度高, 适用于猪肉、火腿和腊肉中敌敌畏和敌百虫的同时检测, 为相关食品中非法添加物的检测提供了技术支持。

关键词: 猪肉; 火腿; 敌敌畏; 敌百虫; 在线固相萃取液相色谱-串联质谱法

Simultaneous determination of dichlorvos and trichlorfon in food samples by on-line solid phase extraction liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZHANG Jing^{1,2}, MENG Juan², YANG Yi^{1,2}, YIN Jie^{1,2*}, SHAO Bing^{1,2}

(1. Beijing Key Laboratory of Diagnostic and Traceability Technologies for Food Poisoning, Beijing Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100013, China; 2. Beijing Research Center of Preventive Medicine, Beijing 100039, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of dichlorvos and trichlorfon in pork, ham and bacon by on-line solid phase extraction liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The target compounds in the samples were extracted with 50% acetonitrile water solution, and the supernatant was diluted with water and enriched on an HP XBridgeTM C₈ column, the components were separated on a BEH C₁₈ column, and eluted with methanol and water in a gradient manner, the data were collected in a triple quadrupole mass spectrometer electrospray positive ion mode, and quantified by matrix matching external standard curve method. **Results** The linear ranges of dichlorvos and trichlorfon were 0.2–50.0 µg/kg with the correlation coefficients $r^2 > 0.99$. The limits of quantification for dichlorvos were 0.2, 0.2 and 0.5 µg/kg for pork, ham and bacon, and 0.5, 0.5 and 1.0 µg/kg for trichlorfon, respectively. The average recoveries at the 3 kinds of spiked levels were 75.6%–104.9%

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(U1736201)

Fund: Supported by the Key Project of National Natural Science Foundation of China (U1736201)

*通信作者: 尹杰, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品安全检测与评价。E-mail: arnold_jay@163.com

*Corresponding author: YIN Jie, Ph.D, Associate Professor, Beijing Center for Disease Control and Prevention, No.16, Hepingli Middle Street, Dongcheng District, Beijing 100013, China. E-mail: arnold_jay@163.com

and the relative standard deviations were less than 20%. **Conclusion** Compared with the existing detection techniques, this method is rapid, simple and sensitive, which is suitable for the simultaneous detection of dichlorvos and trichlorfon in pork, ham and bacon, and provides technical support for the detection of illegal additives in related foods.

KEY WORDS: pork; ham; dichlorvos; trichlorfon; on-line solid phase extraction liquid chromatography-tandem mass spectrometry

0 引言

敌敌畏(dichlorvos), 化学名称为 2,2-二氯乙烯基二甲基磷酸酯, 纯品为无色至浅棕色液体, 挥发性大。敌百虫(trichlorfon), 化学名称为 O,O-二甲基-(2,2,2-三氯-1-羟基乙基)膦酸酯(结构式见图 1), 溶于水 and 有机溶剂, 常温下为白色结晶。敌百虫和敌敌畏均属于有机磷农药中的代表药物, 广泛用于农作物杀虫。由于其价格低廉、效果显著, 敌百虫还在畜牧业中被用于防治动物寄生虫病, 在水产养殖中用于鱼体内杀虫及清除水中有害生物。此外, 在肉类或水产类食品腌制过程中, 一些不法商贩会添加敌百虫或敌敌畏用于防腐和防治蚊蝇蛆虫^[1]。食品中残留的少量敌百虫和敌敌畏可对人体造成慢性危害, 如果含量过高还会出现头痛、呕吐、瞳孔缩小等一系列中毒症状, 甚至导致呼吸麻痹以至死亡^[2]。因此, 敌百虫和敌敌畏被列入我国食品安全监管部门公布的《食品中可能违法添加的非食用物质名单》中, 其可能的使用范围是火腿等腌制食品^[3-5]。因此, 检测动物性食品中的敌敌畏和敌百虫具有重要的现实意义。

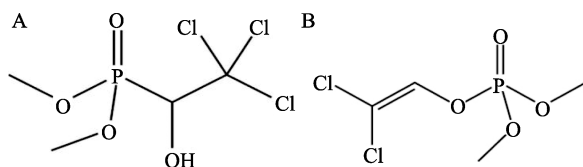


图 1 敌百虫(A)和敌敌畏(B)的结构式

Fig.1 Structural formulaes for trichlorfon (A) and dichlorvos (B)

有关敌敌畏的检测方法的报道很多, 快速检测方法包括生物传感器法^[6]、表面增强拉曼光谱法^[7-8]等, 仪器测定方法以气相色谱法或气相色谱质谱法为主^[9-11]。相比之下, 敌百虫的检测方法报道较少。由于敌百虫热不稳定, 容易转化成敌敌畏, 因此气相色谱法测定时通常使用较低的温度^[12-14], 此外, 很多研究者使用光谱法^[15]、毛细管电泳法^[16]、液相色谱法^[17]等检测果蔬等食品中的敌百虫。目前, 液相色谱质谱技术也常被用于敌敌畏和敌百虫的检测^[18-20]。PARK 等^[19]利用液相色谱-串联质谱技术测定了猪肉、猪肝等动物性食品中的相关药物, 试样经二氯甲烷萃取浓缩、环己烷除脂后测定, 耗费有机溶剂较多、环境

污染较重。因此, 有必要开发一种快速、简单、绿色的检测方法用于食品中敌敌畏和敌百虫的同时检测。在线固相萃取技术是近年来发展起来的全自动样品处理技术, 在饮水和生物检测领域应用较多^[21-22], 同时也被成功地用于食品中药物残留的高通量检测方法构建^[23]。本研究利用在线固相萃取液相色谱-串联质谱技术建立了火腿、腊肉等食品中敌敌畏和敌百虫的分析方法, 为腌制食品中敌百虫和敌敌畏的快速定性和定量提供方法学参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Ultimate™ 3000 UHPLC 双三元超高压液相色谱系统(配备 DGP 3600M 双三元梯度泵、SRD 3600 溶剂架和内置脱气机、TCC23200 柱温箱, 带两个 6 通阀、3000RS 进样器、变色龙色谱软件, 美国 DIONEX 公司); Xevo™ TQ-S 三重四级杆串联质谱仪(美国 Waters 公司); AL204-IC 分析天平(瑞士 Mettler Toledo 公司); X-22R 台式冷冻离心机(美国 Beckman 公司)

甲醇、乙腈(色谱纯, 中国 Dikma 公司); 甲酸(纯度均大于 98%, 美国 Sigma 公司); 敌敌畏和敌百虫(纯度大于 98%, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); 超纯水(电阻率为 18 MΩ·cm⁻¹, Millipore 超纯水机制得)。

1.2 标准溶液配制

精确称取敌百虫和敌敌畏标准品 10.0 mg, 分别置于 10 mL 棕色容量瓶中, 用甲醇溶解并定容, 混匀, 配制成 1000 mg/L 的标准储备溶液, 避光, -18 °C 保存。精密量取敌百虫和敌敌畏储备液各 100 μL 至 10 mL 容量瓶中, 甲醇定容, 配制成 10.0 mg/L 的混合标准中间溶液, 避光, -18 °C 保存。临用前将混合标准中间液用 10%乙腈水稀释到适当浓度。

1.3 样品处理

取市售猪肉、火腿、腊肉样品进行均质, 称取 2.0 g 于 50 mL 聚丙烯离心管中, 加入 5 mL 50%的乙腈水溶液, 涡旋混匀 30 s, 超声提取 15 min, 然后于 0 °C、10000 r/min 离心 10 min, 取 0.2 mL 于进样瓶中, 加入 0.8 mL 水混匀后待测。

1.4 色谱质谱条件

双三元超高压液相色谱富集柱: HP XBridge™ C₈ 柱 (2.1 mm×30 mm, 10 μm)。分析柱: ACQUITY UPLC™ BEH C₁₈ (50 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 柱温: 40 °C; 两套泵系统的流动相相同: A 相为甲醇, B 相为水; 梯度洗脱程序如表 1 所示, 进样量 100 μL。该部分由变色龙色谱软件控制。

表 1 双三元液相色谱流动相梯度条件
Table 1 Two-ternary liquid chromatography mobile phase gradient conditions

富集泵				分析泵			富集泵和分析泵连接状态
时间/min	流速/(mL/min)	A/%	B/%	流速/(mL/min)	A/%	B/%	
0.00	1.00	10.0	90.0	0.30	10.0	90.0	并联
2.00	1.00	10.0	90.0	0.30	10.0	90.0	串联
3.00	1.00	100.0	0.0	0.30	10.0	10.0	串联
7.00	1.00	100.0	0.0	0.30	70.0	30.0	串联
7.10	1.00	10.0	90.0	0.30	100.0	0.0	并联
9.00	1.00	10.0	90.0	0.30	100.0	0.0	并联
9.10	1.00	10.0	90.0	0.30	10.0	90.0	并联
12.00	1.00	10.0	90.0	0.30	10.0	90.0	并联

注: A 和 B 表示两套泵系统的流动相, 其中 A 相为甲醇, B 相为水。

质谱部分由 Waters 公司的 Masslynx 4.1 软件控制。离子源: 电喷雾离子源正离子(electrospray ionization, ESI+)模式; 毛细管电压: 1.5 kV; 离子源温度: 100 °C; 脱溶剂温度: 300 °C; 脱溶剂气流量: 800 L/h; 锥孔气流量: 40 L/h; 碰撞室压力: 3.1×10⁻³ mbar; 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式采集数据。两目标物的质谱采集参数见表 2。

1.5 定性和定量

样品中目标化合物色谱峰的保留时间与相应标准色谱峰的保留时间必须一致, 每种化合物的质谱定性离子必须出现, 且同时包括 2 对离子(表 2)。待测化合物的定性离子的重构离子色谱峰的信噪比应大于等于 3 (S/N≥3), 定量离子的重构离子色谱峰的信噪比应大于等于 10 (S/N≥10)。

采用 Waters Masslynx 数据处理软件处理数据, 根据目标化合物的出峰时间及峰面积等计算回收率和基质效应, 信噪比为 3 和 10 的加标浓度分别定义为方法的检出限和定量限。利用标准曲线对实际样品中目标化合物进行定量。

2 结果与分析

2.1 仪器条件的优化

2.1.1 质谱参数的优化

在流动注射状态下, 分别将 0.1 mg/L 的敌敌畏和敌百虫在正离子和负离子模式下进行全扫描以确定电离方式, 找出分子离子峰。结果表明 2 种物质均为正离子模式下

[M+H]⁺丰度最高, 选择其作为母离子进行碰撞诱导解离, 并对锥孔电压、碰撞能量等参数进行了优化。表 2 列出了 2 种化合物的质谱条件。

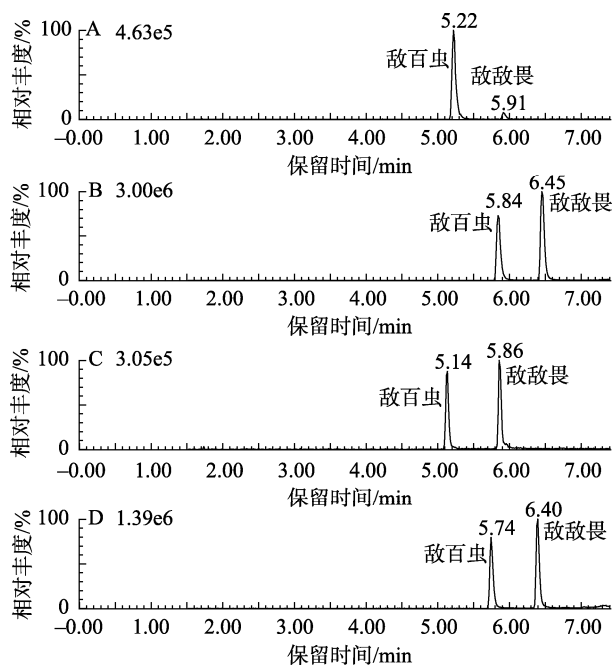
表 2 敌敌畏和敌百虫的质谱检测条件
Table 2 Mass spectrometric detection conditions of dichlorvos and trichlorfon

化合物	监测离子对	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
敌敌畏	221>109*	40	11
	223>109		11
敌百虫	257>109*	35	16
	259>109		16

注: *定量离子。

2.1.2 流动相条件的优化

本研究对分析泵流动相的组成进行了优化, 考察了反相色谱常用的流动相对 2 种目标化合物色谱行为和信号强度的影响, 分别为甲醇-水、甲醇-0.1%甲酸水、乙腈-水、乙腈-0.1%甲酸水(图 2), 流动相梯度见表 1 分析泵条件。无论是否含有甲酸, 甲醇体系的信号强度均高于乙腈体系。推测原因可能是甲醇为给质子溶剂, 会促进物质电离, 并为阳离子的形成提供必需的质子来源, 从而提高其离子化效率。同时, 加入甲酸对 2 种物质的保留时间几乎没有影响, 但甲醇-0.1%甲酸水的响应值低于甲醇-水体系。因此选择甲醇-水作为流动相。



注: A: 乙腈-水; B: 甲醇-水; C: 乙腈-0.1% 甲酸水; D: 甲醇-0.1% 甲酸水。

图2 不同流动相条件下敌敌畏和敌百虫的总离子流色谱图
Fig.2 Total ion flow chromatograms of dichlorvos and trichlorfon in different mobile phases

2.1.3 在线固相萃取条件的优化

本研究对在线固相萃取的淋洗液和洗脱时间进行了优化。与分析泵的流动相一致, 在线固相萃取系统所使用的流动相也是甲醇-水。本研究对比了不同比例甲醇的上样液和洗脱液对2种目标物回收率的影响, 考察了3个浓度的甲醇水溶液(5%、10%、15%), 发现淋洗时间为2 min时, 敌百虫在3种比例的起始液条件下回收率分别为28%、78%和83%, 敌敌畏均在80%以上, 因此选择10%甲醇水作为初始梯度, 淋洗时间为2 min。洗脱步骤中的转载时间是影响在线固相萃取效率的重要因素, 若转载时间过短, 会导致目标物未被完全洗下来, 回收率偏低; 过长则会造成固相萃取柱流出物

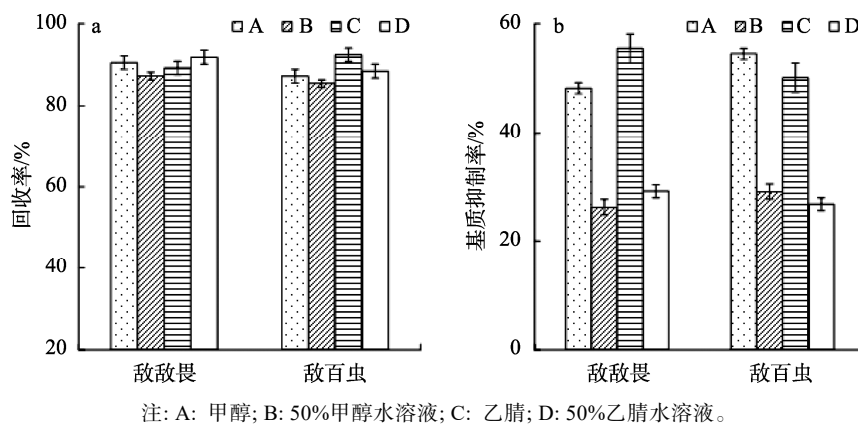
增多, 净化效果不佳。本研究以1.0 $\mu\text{g/L}$ 的10%甲醇水配制的混标为上样溶液, 最终优化所得的转载时间为5 min。

2.2 提取条件的优化

由于敌百虫极性较强、敌敌畏为中等极性, 考虑以上因素, 本研究分别选用乙腈、50%乙腈水、甲醇、50%甲醇水4种溶液对样品进行提取。称取2 g火腿样品, 加标量为10 $\mu\text{g/kg}$, 如1.3所述进行处理, 每种提取溶剂做3个平行。离心后提取液直接测定, 分别考察了平均回收率和基质抑制率。后者的计算公式为1减去相同浓度下的基质匹配溶液与纯标准溶液峰面积的比值, 以百分含量表示。分析结果(图3)表明4种提取液对敌敌畏和敌百虫的提取效率均高于85%, 但50%甲醇水和50%乙腈水提取液的基质抑制率明显低于纯有机溶剂($P < 0.05$), 这是由于乙腈和甲醇提取出来脂肪等干扰物更多, ESI分析时会与目标物竞争电离, 减弱其信号。综合考虑基质抑制和回收率两方面的结果, 50%乙腈水被确定为提取溶剂。

2.3 线性范围、检出限和定量限

本研究采用基质匹配标准曲线法校正分析过程中的损失。分别称取均质的猪肉、火腿和腊肉样品各2.0 g, 加入200 μL 质量浓度为2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0、500.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液, 对应样品中的加标浓度分别为0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0和50.0 $\mu\text{g/kg}$ 。依1.3所述处理后, 在上述优化的仪器条件下进行测定。定量离子峰面积(Y)为纵坐标、样品中组分的质量浓度(X, $\mu\text{g/kg}$)为横坐标, 绘制工作曲线, 经线性回归后求得相关系数。敌敌畏在猪肉、火腿和腊肉中的线性范围分别为0.2~50.0、0.2~50.0和0.5~50.0 $\mu\text{g/kg}$, 敌百虫则分别为0.5~50.0、0.5~50.0和1.0~50.0 $\mu\text{g/kg}$, 相关系数(r^2)均大于0.99。敌敌畏在猪肉、火腿和腊肉中的定量限分别为0.2、0.2和0.5 $\mu\text{g/kg}$, 检出限分别为0.07、0.07和0.15 $\mu\text{g/kg}$; 敌百虫在猪肉、火腿和腊肉中的定量限分别为0.5、0.5和1.0 $\mu\text{g/kg}$, 检出限分别为0.15、0.15和0.3 $\mu\text{g/kg}$ 。



注: A: 甲醇; B: 50% 甲醇水溶液; C: 乙腈; D: 50% 乙腈水溶液。

图3 不同提取液时火腿中目标化合物的回收率(a)和基质抑制率(b) ($n=5$)

Fig.3 Recoveries (a) and matrix inhibition rates (b) of target compounds in ham extracted by different solutions ($n=5$)

2.4 方法的回收率和精密度

分别称取 3 种基质 2.0 g 加入适量的混合标准溶液, 使得样品中的加标浓度为 1.0、5.0 和 25.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 每个浓度 6 个平行, 处理后上机测定。图 4 给出了标准溶液和火腿加标样品的在线固相萃取液相色谱质谱图, 需要指出的是, 由于经过在线固相萃取系统, 所以该图中目标物的保留时间比图 2 延后。用基质加标标准曲线求其浓度, 再计算平均回收率及相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)。如表 3 所示, 敌敌畏在 3 个加标浓度水平下 3 种基质中所得平均回收率为 79.9%~102.5%, 相对标准偏差最高为 16.8%, 敌百虫的平均回收率为 75.6%~104.9%, 相对标准偏差小于 20%。

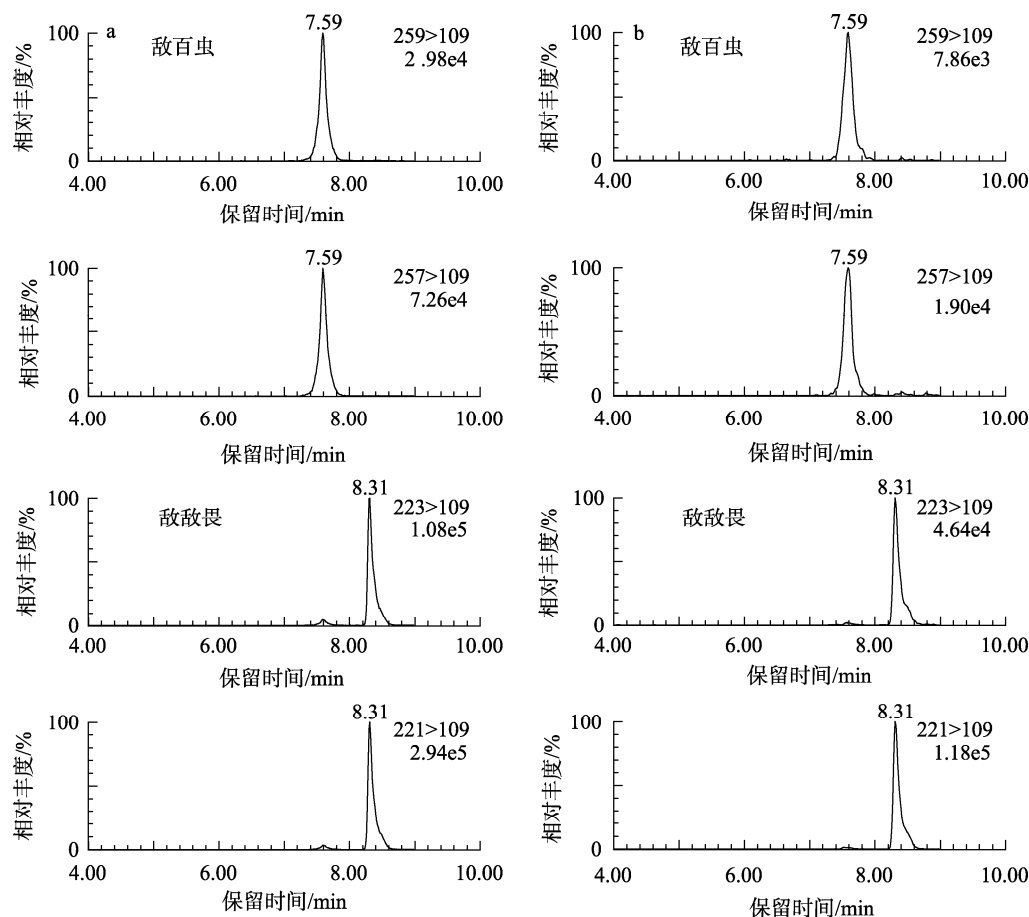
2.5 方法应用

在北京市采集了 45 份样品, 其中猪肉 21 份、火腿 16

份、腊肉 8 份。采样地点包括大型超市和农贸市场。样品均质后按照 1.3 所述步骤进行处理, 在线固相萃取液相色谱-串联质谱法测定。结果表明猪肉和腊肉中未检出目标化合物, 仅 1 份火腿中检出敌敌畏, 浓度为 3.61 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

3 结 论

本研究建立的食品中敌百虫和敌敌畏的测定方法采用了在线固相萃取液相色谱-串联质谱技术, 与现有文献报道^[17,20]以及 GB 23200.94—2016《动物源性食品中敌百虫、敌敌畏、蝇毒磷残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》中采用的液液萃取净化和富集的方式相比, 具有操作简便、快速、灵敏度高等特点, 适合于猪肉、火腿和腊肉中痕量敌敌畏和敌百虫的确证和定量分析, 为相关物质的测定提供了有效的技术手段。



注: a: 标准样品(2 $\mu\text{g}/\text{L}$); b: 加标火腿样品(5 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。

图 4 标准样品和加标火腿样品中目标化合物的在线固相萃取液相色谱质谱图

Fig.4 On-line solid phase extractive liquid chromatography mass spectrometry of the target compounds in a standard sample and a spiked ham sample

表 3 3 种食品中敌敌畏和敌百虫的回收率和相对标准偏差(n=6)
Table 3 Recoveries and RSDs of trichlorfon and dichlorvos in 3 kinds of food samples (n=6)

样品	化合物	加标水平 /(μg/kg)	平均回 收率 /%	相对标准偏差 /%
猪肉	敌敌畏	1.0	89.5	14.2
		5.0	88.9	16.8
		25	102.5	15.0
	敌百虫	1.0	92.9	16.1
		5.0	90.3	8.8
		25	84.1	9.2
火腿	敌敌畏	1.0	93.8	11.6
		5.0	79.9	14.4
		25	95.0	5.1
	敌百虫	1.0	75.6	9.2
		5.0	104.9	19.1
		25	80.9	12.8
腊肉	敌敌畏	1.0	94.3	7.5
		5.0	90.8	6.6
		25	94.4	11.5
	敌百虫	1.0	103.7	8.5
		5.0	97.9	10.1
		25	87.7	13.1

参考文献

[1] 张卫锋, 洪振涛, 李嘉静. 气相色谱法测定咸鱼中的敌百虫和敌敌畏[J]. 中国兽药杂志, 2007, 41(6): 14–16.
ZHANG WF, HONG ZT, LI JJ. Determination of trichlorfon and dichlorvos pesticide residues in salt fish by gas chromatography [J]. Chin J Vet Drug, 2007, 41(6): 14–16.

[2] 张晶, 任一平. 火腿、鳗鲡中敌百虫和敌敌畏的气相色谱快速检测[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(12): 1475–1477.
ZHANG J, REN YP. Rapid determination of trichlorfon and dichlorvos in ham and eel by gas chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2006, 16(12): 1475–1477.

[3] MISHRA A, KUMAR J, MELO J, *et al.* Progressive development in biosensors for detection of dichlorvos pesticide: A review [J]. J Environ Chem Eng, 2021, 9(2): 105067.

[4] 食品安全标准与监测评估司. 食品中可能违法添加的非食用物质和滥用的食品添加剂名单(第 1-5 批汇总)[EB/OL]. [2011-04-22]. <http://www.nhc.gov.cn/sps/s7892/201406/38e5c8a53615486888d93ed05ac9731a.shtml> [2021-04-20].
Department of Food Safety Standards and Monitoring & Evaluation. List of non-edible substances that may be adulterated and food additives that are easy to be abused (summary of batches 1-5) [EB/OL]. [2011-04-22].

<http://www.nhc.gov.cn/sps/s7892/201406/38e5c8a53615486888d93ed05ac9731a.shtml> [2021-04-20].

[5] 北京日报客户端. 使用敌敌畏、抗生素, 山东即墨海参竟暗藏这些猫腻[EB/OL]. [2020-07-21]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1672377903964314002&wfr=spider&for=pc> [2021-06-18].
Beijing Daily Client. Abusing of dichlorvos and antibiotics, sea cucumber of Shandong Jimo hides these tricks [EB/OL]. [2020-07-21]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1672377903964314002&wfr=spider&for=pc> [2021-06-18].

[6] XIE XM, ZHOU BH, ZHANG YL, *et al.* A multi-residue electrochemical biosensor based on graphene/chitosan/parathion for sensitive organophosphorus pesticides detection [J]. Chem Phys Lett, 2021, 767(16): 138355.

[7] AUGUSTINE S, SOORAJ KP, PACHCHIGAR V, *et al.* SERS based detection of dichlorvos pesticide using silver nanoparticles arrays: Influence of array wavelength/amplitude [J]. Appl Surf Sci, 2021, 544: 148878.

[8] IBÁÑEZ D, BEGOÑA M, GONZÁLEZ G, *et al.* Detection of dithiocarbamate, chloronicotiny and organophosphate pesticides by electrochemical activation of SERS features of screen-printed electrodes [J]. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2021, 248: 119174.

[9] 高洁, 郝学慧, 朱莉萍. 简易凝胶柱净化-气相色谱法检测动物源性样品中残留的敌敌畏[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(1): 356–361.
GAO J, HAO XH, ZHU LP. Determination of dichlorvos in animal derived samples by simple gel column purification and gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(1): 356–361.

[10] 姜俊, 李培武, 谢立华, 等. 固相萃取-全二维气相色谱/飞行时间质谱同步快速检测蔬菜中 64 种农药残留[J]. 分析化学, 2011, 39(1): 72–76.
JIANG J, LI PW, XIE LH, *et al.* Rapid screening and simultaneous confirmation of 64 pesticide residues in vegetable using solid phase extraction-comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometer [J]. Chin J Anal Chem, 2011, 39(1): 72–76.

[11] 魏文平, 扎木则仁, 吴腾. 纯牛奶中敌百虫的检测-气相色谱法[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(6): 1787–1791.
WEI WP, ZHAMU ZR, WU T. Determination of trichlorfon in pure milk-gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(6): 1787–1791.

[12] 马妍, 李薇, 程家丽. 气相色谱法测定蔬菜中敌百虫及其降解产物敌敌畏农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2018, 28(14): 1676–1679.
MA Y, LI W, CHENG JL. Determination of trichlorfon pesticide residues in vegetables and its degradation product dichlorvos by gas chromatography method [J]. Chin J Health Lab Technol, 2018, 28(14): 1676–1679.

[13] 黄航星, 陈燕敏, 郭海柔, 等. 气相色谱法测定蔬菜中敌百虫的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(12): 4127–4131.
HUANG HX, CHEN YM, GUO HR, *et al.* Determination of trichlorfon in vegetables by gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(12): 4127–4131.

[14] SAPOZHNIKOVA Y. High-throughput analytical method for 265 pesticides and environmental contaminants in meats and poultry by fast low pressure gas chromatography and ultrahigh-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2018, 1572: 203–211.

- [15] 李丽清, 程学礼, 赵燕云, 等. 敌百虫和敌敌畏光谱学特征及发光机制的密度泛函研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(1): 122–127.
LI LQ, CHENG XL, ZHAO YY, *et al.* Density functional theory investigations of the spectroscopic characteristics and luminescent mechanisms of dipterex and dichlorvos [J]. Spectrosc Spect Anal, 2014, 34(1): 122–127.
- [16] 黄宝美, 郑妍鹏, 李学谦, 等. 毛细管电泳法测定青菜中敌百虫的残留量[J]. 分析实验室, 2004, 23(3): 1–3.
HUANG BM, ZHENG YP, LI XQ, *et al.* Determination of trichlorfon in vegetables by capillary electrophoresis [J]. Chin J Anal Lab, 2004, 23(3): 1–3.
- [17] 查玉兵, 杨春亮, 林玲, 等. 超高效液相色谱-质谱法测定水产品中敌百虫的含量[J]. 食品科学, 2011, 32(8): 278–280.
CHA YB, YANG CL, LIN L, *et al.* Determination of trichlorfon residues in aquatic products using UPLC-MS/MS [J]. Food Sci, 2011, 32(8): 278–280.
- [18] WANG GM, DAI H, LI YG, *et al.* Simultaneous determination of residues of trichlorfon and dichlorvos in animal tissues by LC-MS/MS [J]. Food Addit Contam, 2010, 27(7): 983–988.
- [19] PARK JA, EL-ATY AMA, ZHENG WJ, *et al.* Simultaneous determination of clenbuterol, dichlorvos, and naftazone in pork, beef, chicken, milk, and egg using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chem, 2018, 252: 40–48.
- [20] 赵建晖, 郑香平, 吴文凡, 等. 液相色谱串联质谱法测定水产品中的敌百虫残留量[J]. 光谱实验室, 2012, 29(2): 941–946.
ZHAO JH, ZHENG XP, WU WF, *et al.* Determination of trichlorfon residues in aquatic products by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2012, 29(2): 941–946.
- [21] MÁRTA Z, BOBÁLY B, FEKETE J, *et al.* Simultaneous determination of ten nonsteroidal anti-inflammatory drugs from drinking water, surface water and wastewater using micro UHPLC-MS/MS with on-line SPE system [J]. J Pharm Biomed Anal, 2018, 160: 99–108.
- [22] RINGBECK B, BURY D, HAYEN H, *et al.* Determination of specific urinary nonylphenol metabolites by online-SPE-LC-MS/MS as novel human exposure biomarkers [J]. J Chromatogr B, 2021, 1177: 122794.
- [23] YAN Y, AI L, ZHANG H, *et al.* Development an automated and high-throughput analytical platform for screening 39 glucocorticoids in animal-derived food for doping control [J]. Microchem J, 2021, 165(16): 106142.

(责任编辑: 张晓寒 郑 丽)

作者简介



张 晶, 副研究员, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: brightjing@163.com



尹 杰, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品安全检测与评价。

E-mail: arnold_jay@163.com