

QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定主要谷物和油料作物中氯虫苯甲酰胺的残留

马婧玮¹, 马欢¹, 安莉¹, 吴家锴¹, 汪红¹,
祁玉峰¹, 陈寅², 吴绪金^{*1}

(1. 河南省农业科学院 农业质量标准与检测技术研究所/河南省粮食质量安全与检测重点实验室/农业部农产品质量安全风险评估实验室(郑州), 郑州 450002; 2. 河南省粮食科学研究所有限公司, 郑州 450008)

摘要: 采用 QuEChERS 样品前处理方法, 建立了主要谷物和油料作物产品(糙米、小麦、玉米和大豆)中氯虫苯甲酰胺残留量的高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)检测方法。样品经乙腈-水提取及盐析处理后, 用 *N*-丙基乙二胺(PSA)和石墨化碳黑(GCB)固相萃取填料净化, 高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)、多反应监测模式(MRM)下测定。基质标准曲线外标法定量。结果表明: 在 0.005~0.5 mg/L 范围内, 不同样品基质中氯虫苯甲酰胺的峰面积与其相应的质量浓度间均有良好的线性关系($R^2>0.99$), 检出限(LOD)为 0.001 mg/L。在 0.02、0.05、0.1 和 0.5 mg/kg 添加水平下, 氯虫苯甲酰胺在 4 种基质中的平均回收率在 89%~114% 之间, 相对标准偏差(RSD)在 1.3%~11% ($n=5$) 之间, 4 种基质中的最低检测浓度(LOQ)均为 0.02 mg/kg。该方法适用于主要谷物和油料作物产品中氯虫苯甲酰胺残留量的检测。

关键词: QuEChERS; 高效液相色谱-串联质谱; 氯虫苯甲酰胺; 谷物; 油料作物; 残留

中图分类号: S481.8; TQ450.263

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2018)01-0129-06

QuEChERS-determination of chlorantraniliprole residues in primary grain and oilseed crops by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

MA Jingwei¹, MA Huan¹, AN Li¹, WU Jiakai¹, WANG Hong¹,
QI Yufeng¹, CHEN Yin², WU Xujin^{*1}

(1. Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-products, Henan Academy of Agricultural Sciences/Henan Key Laboratory of Grain Quality and Safety and Testing/Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Agro-products (Zhengzhou), Ministry of Agriculture, Zhengzhou 450002, China; 2. Henan Institute of Food Science Co. Ltd, Zhengzhou 450008, China)

Abstract: A rapid, simple and efficient analytical method for the determination of chlorantraniliprole in different primary grain and oilseed crops including brown rice, wheat, maize and soybean was developed and validated based on QuEChERS and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). Chlorantraniliprole residues were extracted from primary grain and

收稿日期: 2017-11-03; 录用日期: 2017-12-26.

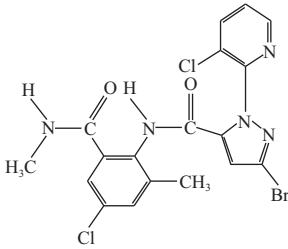
基金项目: 粮油作物产品未知危害因子识别与已知危害因子安全性评估项目(GJFP2015007); 河南省农业科学院基础科研项目(2016).

作者简介: 马婧玮, 女, 硕士, 助理研究员, E-mail: jingweima819@126.com; *吴绪金, 男, 通信作者(Author for correspondence), 男, 副研究员, 主要从事农药残留检测和标准研究, E-mail: xujinwu2005@126.com

oilseed crops samples using acetonitrile-water with the addition of sodium chloride. After centrifugation, the upper solvent was cleaned-up by *N*-propylethyl-diamine (PSA) and graphitizing of carbon black (GCB), and determined by HPLC-MS/MS under multiple reaction monitoring mode (MRM). Sample matrix-matched calibrations were used to determine the residue contents by external standard. The calibration curves showed a good linearity in the concentration range of 0.005-0.5 mg/L for chlorantraniliprole in different sample matrix. The determination coefficients (R^2) of the calibration curves were all above 0.99 and the limit of detection (LOD) was 0.001 mg/L. At fortification levels of 0.02, 0.05, 0.1 and 0.5 mg/kg in different primary grain and oilseed crop samples, recoveries ranged from 89% to 114% with relative standard deviation (RSD) of 1.3% to 11% ($n = 5$). The limit of quantification (LOQ) of chlorantraniliprole in brown rice, wheat, maize and soybean were all 0.02 mg/kg. This new method is applicable to detect the residues of chlorantraniliprole in different primary grain and oilseed crops.

Keywords: QuEChERS; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS); chlorantraniliprole; grain; oilseed crops; residue

氯虫苯甲酰胺 (chlorantraniliprole, 图式 1) 是由美国杜邦公司于 2000 年开发的第一个具有新型邻酰胺基苯甲酰胺类化学结构的广谱杀虫剂, 具有高效、低毒、广谱、环境友好等特性, 对危害大豆、水稻、棉花、玉米、果蔬等多种作物上的鳞翅目害虫和部分其他害虫具有较好的防治效果^[1-5]。氯虫苯甲酰胺能高效激活昆虫鱼尼丁 (肌肉) 受体, 释放平滑肌和横纹肌细胞内贮存的钙, 引起肌肉调节衰弱、麻痹, 直至害虫死亡^[5]。



图式 1 氯虫苯甲酰胺的化学结构式

Scheme 1 Structural formula of chlorantraniliprole

随着氯虫苯甲酰胺使用量及使用范围的扩大, 其在作物中的残留以及对人类健康和环境造成的危害也越来越为人们所关注。鉴于此, 欧盟已制定其在主要谷物和油料作物中的最大残留限量 (MRL), 规定其在稻米、小麦、玉米和大豆中的 MRL 值分别为 0.4、0.02、0.02 和 0.05 mg/kg; 国际食品法典委员会 (CAC) 规定其在其他谷物中的 MRL 值为 0.02 mg/kg。由于中国目前已制定的残留检测方法标准 (国标和行准) 中均未涉及氯虫

苯甲酰胺在主要谷物和油料作物中的检测, 因此, GB 2763—2016 中已制定的氯虫苯甲酰胺的 MRL 值均为临时限量。中国国家标准中规定: 糙米、麦类、旱粮类 (玉米除外)、玉米中的临时限量分别为 0.5、0.02、0.02 和 0.02 mg/kg^[6]。因此, 尽快建立氯虫苯甲酰胺在主要谷物和油料作物中残留的检测方法成为目前亟待解决的问题。

目前, 关于氯虫苯甲酰胺残留的分析方法主要有高效液相色谱法 (HPLC)^[7-9]、液相色谱-质谱法 (LC-MS)^[10-13]等, 主要涉及到的作物样品有水果、蔬菜、稻米和土壤等, 未见氯虫苯甲酰胺在小麦样品中残留的分析方法报道。在已报道文献中, 常用的前处理净化方法有液-液萃取、固相萃取和基质固相分散萃取技术 (QuEChERS)。目前, 采用同一种前处理方法测定主要谷物和油料作物中氯虫苯甲酰胺残留量的研究尚未见报道。基于此, 本研究采用高效液相色谱-串联质谱 (HPLC-MS/MS) 法, 结合 QuEChERS 净化技术建立了一种同时测定主要谷物和油料作物产品中氯虫苯甲酰胺残留量的分析方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

TSQ QUANTUM 液相色谱-质谱联用仪 (美国 Thermo 公司); 6202 型粉碎机 (北京锐捷玉诚机械设备有限公司); L-550 高速离心机 (湖南湘仪仪器有限公司); TARGIN VX-III 多管涡旋振荡器 (北

京踏锦科技有限公司); BSA224S 电子天平 (精度 0.1 mg, 德国 Sartorius 公司); Milli-O A10 超纯水系统 (美国 Millipore 公司)。

糙米、小麦、玉米和大豆均为试验田空白样品。

氯虫苯甲酰胺 (chlorantraniliprole) 标准品 (99.5%, 德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司)。乙腈 (色谱纯, 美国 Fisher 公司); 甲酸 (色谱纯, 德国 CNW 公司); 氯化钠、无水硫酸镁 (分析纯, 天津德恩化工有限公司); *N*-丙基乙二胺 (PSA)、石墨化碳黑 (GCB, 38~75 μm)、C₁₈ 和酸性氧化铝 (天津博纳艾杰尔科技有限公司)。

1.2 样品前处理

称取已粉碎好的糙米、小麦、玉米和大豆样品各 10 g (精确至 0.01 g) 于 100 mL 离心管中, 加入 15 mL 饱和氯化钠溶液, 涡旋 1 min; 加入 20 mL 乙腈, 涡旋提取 20 min, 于 5 000 r/min 下离心 5 min; 取 4 mL 上层提取液, 放入装有 100 mg PSA、20 mg GCB 和 300 mg MgSO₄ 的 10 mL 离心管中, 涡旋混匀 1 min; 取上清液 2 mL, 过 0.22 μm 针孔滤膜, 待 HPLC-MS/MS 分析。

1.3 检测条件

色谱条件: Agilent Poroshell 120 SB-C₁₈ 色谱柱 (3.0 mm × 75 mm, 2.7 μm); 柱温 30 °C; 样品室温度 10 °C; 进样量 10 μL; 流动相为 0.1% 甲酸溶液 + 乙腈, 洗脱梯度见表 1; 流速 0.25 mL/min。在此条件下氯虫苯甲酰胺的保留时间为 2.1 min。

质谱条件: 电喷雾正离子源 (ESI⁺) 多反应监测模式 (MRM); 电喷雾电压 4 000 V; 离子传输管温度 350 °C; 鞘气流速 9.8 L/min, 辅助气流速 1.4 L/min。在此条件下, 氯虫苯甲酰胺定性离子对 (*m/z*) 484 > 452.9 及 484 > 285.9, 定量离子对 (*m/z*) 484 > 452.9; 碰撞能量分别为 20 eV 和 25 eV。

表 1 梯度洗脱比例

Table 1 Gradient elution program

时间 Time/min	流速 Flow rate/ (mL/min)	流动相体积分数 Mobile phase ratio/%	
		0.1% 甲酸溶液 Formic acid (0.1%)	乙腈 Acetonitrile
0.01	0.25	60	40
2.00	0.25	60	40
2.01	0.25	5	95
6.00	0.25	5	95
6.01	0.25	60	40
9.00	0.25	60	40

1.4 标准溶液配制及标准曲线绘制

准确称取 0.025 g (精确至 0.000 1 g) 氯虫苯甲酰胺标准品, 用乙腈溶解并准确定容至 25 mL, 配制成 1 000 mg/L 的氯虫苯甲酰胺标准储备液, 于 4 °C 避光保存。用乙腈将标准储备液逐级稀释成 0.5、0.1、0.05、0.01 和 0.005 mg/L 的系列标准工作溶液。

称取空白样品 10 g, 按 1.2 节样品前处理步骤制得各自的空白样品基质。取质量浓度为 0.005、0.01、0.05、0.1 和 0.5 mg/L 氯虫苯甲酰胺的标准工作溶液各 1 mL, 用氮气吹至近干, 准确加入空白样品基质 1 mL, 即得系列质量浓度的基质匹配标准溶液。外标法定量。按 1.3 节条件进行测定, 以 MS/MS 定量离子色谱峰面积 (*y*) 对进样质量浓度 (*x*) 绘制标准曲线。

1.5 添加回收试验

用本试验田空白样品进行基质添加回收试验。在空白样品中添加氯虫苯甲酰胺标准溶液, 添加水平分别为 0.02、0.05、0.1 和 0.5 mg/kg, 每个水平重复 5 次。按照所建立的前处理和检测方法进行测定, 计算平均回收率和相对标准偏差 (RSD)。

2 结果与讨论

2.1 提取溶剂的选择

氯虫苯甲酰胺易溶于有机溶剂, 本研究以小麦为分析样品, 比较了乙腈、丙酮、乙酸乙酯和甲醇对样品萃取率的影响。结果表明: 4 种有机溶剂提取回收率均在 75% 以上, 但以丙酮和乙酸乙酯为提取溶剂时, 杂质干扰严重, 容易对仪器造成污染; 以甲醇为提取溶剂时虽然有较高的回收率, 但不易与水分层, 提取液浓缩过程繁琐; 而乙腈对油脂和色素类杂质溶解度小, 通过加入氯化钠经盐析作用后可与水分层, 回收率稳定, 因此本研究最终选用乙腈作为提取溶剂。

2.2 净化方法的选择

本研究以富含油脂、淀粉和糖分的玉米为分析样品, 在添加 0.05 mg/kg 的氯虫苯甲酰胺条件下, 比较了 PSA、C₁₈、酸性氧化铝和 GCB 等 4 种常用吸附剂对样品的净化效果。结果发现: 使氯虫苯甲酰胺的回收率从低到高的吸附剂依次为 C₁₈ < 酸性氧化铝 < GCB < PSA。进一步比较了使用不同用量 PSA (0、25、50、100、150 和 200 mg)

和 GCB (0、5、15、20、25 和 30 mg) 时的基质效应和回收率。正交试验结果表明：在 PSA 100 mg、GCB 20 mg 条件下，氯虫苯甲酰胺的基质效应较小，同时回收率较高。在提取上清液中加入 300 mg MgSO_4 ，不影响氯虫苯甲酰胺的回收率。因此本研究最终选择 PSA 100 mg、GCB 20 mg 和 MgSO_4 300 mg 作为吸附剂来净化样品。

2.3 质谱条件优化

氯虫苯甲酰胺具有酰胺基团，在酸性条件下易被质子化，同时由于 ESI 源易于操作和维护，故本研究选择 ESI 源进行分析。将 1.0 mg/L 氯虫苯甲酰胺标准溶液采用流动注射直接进样，在正离子电离模式下，氯虫苯甲酰胺具有良好的电离效果，并获得稳定的准分子离子峰， $[\text{M} + \text{H}]^+$ 为 m/z 484；进一步对子离子、碎裂电压、碰撞能量等参数进行优化，得到碎片离子，选择相对丰度较高的离子对确定为定性、定量离子对。结果表明：氯虫苯甲酰胺定性离子对 (m/z) 484 > 452.9 及 484 > 285.9，定量离子对 (m/z) 484 > 452.9；碰撞能量分别为 20 eV 和 25 eV。

2.4 色谱条件优化

采用电喷雾正离子模式 (ESI^+) 分析样品时，在流动相中加入微量的甲酸可提高目标化合物离子化所需的 H^+ 。故本研究采用 0.1% 甲酸+乙腈作为流动相，提高了检测的灵敏度，并对流动相的比例和洗脱梯度进行优化。结果见表 1。氯虫苯甲酰胺标准品的 MRM 色谱图见图 1。

2.5 方法的线性范围、基质效应和检出限 (LOD)

基质标准曲线与溶剂标准曲线斜率的比值可以反映基质效应的强弱^[14]，基质效应=基质匹配标准曲线斜率/纯溶剂标准曲线斜率，若斜率比接近 1，则表明基质效应较小^[15]。结果显示：糙米、小麦、玉米和大豆样品基质中氯虫苯甲酰胺的基质效应结果分别为 1.18、0.98、1.20 和 1.17，均具有一定的基质效应。故为保证方法的灵敏度和选择

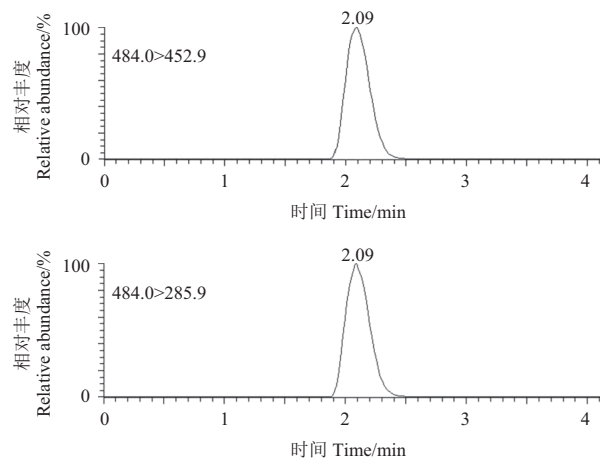


图 1 0.01 mg/L 氯虫苯甲酰胺标准品的 MRM 色谱图

Fig. 1 MRM chromatograms of 0.01 mg/L chlorantraniliprole standards

性，本研究采用同等基质配制的标准溶液进行定量分析。

结果 (表 2) 表明：在 0.005~0.5 mg/L 范围内，氯虫苯甲酰胺的质量浓度与对应的峰面积间有良好的线性关系， R^2 均大于 0.999。该方法中氯虫苯甲酰胺的 LOD ($S/N=3$) 为 0.001 mg/L。

2.6 方法的准确度和最低检测浓度 (LOQ)

结果 (表 3) 表明：在 0.02、0.05、0.1 和 0.5 mg/kg 添加水平下，氯虫苯甲酰胺在糙米中的回收率为 93%~114%，相对标准偏差 (RSD) 为 1.3%~3.5% ($n=5$)；小麦中的回收率为 92%~103%，RSD 为 2.6%~11% ($n=5$)；玉米中的回收率为 89%~110%，RSD 为 3.1%~5.4% ($n=5$)；大豆中的回收率为 91%~104%，RSD 为 3.7%~5.2% ($n=5$)。方法的准确度符合农药残留分析要求^[16]。

由最低添加水平得到氯虫苯甲酰胺在糙米、小麦、玉米和大豆中的最低检测浓度 (LOQ) 均为 0.02 mg/kg。典型色谱图见图 2。

2.7 实际样品的测定

为验证该方法在实际样品中的检测能力，采用上述方法对市场抽取和田间采集的糙米、小

表 2 氯虫苯甲酰胺的线性关系、决定系数、基质效应和检出限

Table 2 Linear relationships, determination coefficients (R^2), matrix effects and LODs of chlorantraniliprole

基质 Matrix	线性范围 Linear range/(mg/L)	线性方程 Linear equation	R^2	基质效应 Matrix effect	检出限 LOD/(mg/L)
糙米 Brown rice	0.005~0.5	$y = 22\,943\,307x + 618\,099$	0.999 2	1.18	0.001
小麦 Wheat	0.005~0.5	$y = 19\,201\,635x + 449\,966$	0.999 3	0.98	0.001
玉米 Corn	0.005~0.5	$y = 23\,471\,141x + 473\,114$	0.999 1	1.20	0.001
大豆 Soybean	0.005~0.5	$y = 22\,885\,560x + 550\,745$	0.999 3	1.17	0.001

表 3 不同基质中氯虫苯甲酰胺的添加回收率和相对标准偏差 (n = 5)

基质 Matrix	添加水平 Spiked level/(mg/kg)							
	0.02		0.05		0.1		0.5	
	平均回收率 Average recovery/%	RSD/ %	平均回收率 Average recovery/%	RSD/ %	平均回收率 Average recovery/%	RSD/ %	平均回收率 Average recovery/%	RSD/ %
糙米 Brown rice	93	3.5	114	2.1	109	1.3	104	2.0
小麦 Wheat	96	8.4	101	11	103	7.4	92	2.6
玉米 Corn	89	5.4	110	3.1	94	5.4	99	3.4
大豆 Soybean	91	4.8	102	5.2	104	3.7	102	3.8

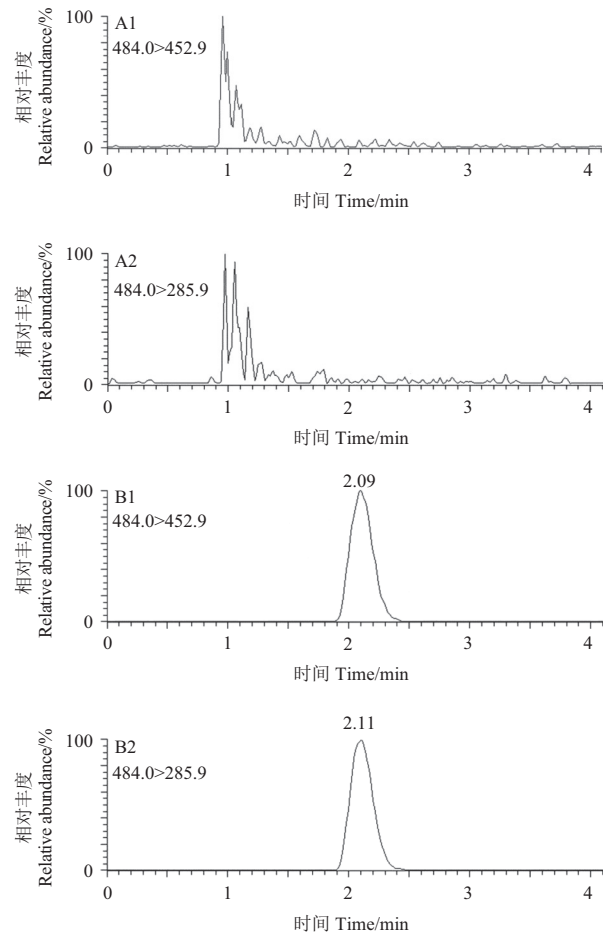


图 2 糙米空白样品 (A1、A2) 与糙米样品添加 0.02 mg/kg (B1、B2) 的 MRM 色谱图

Fig. 2 MRM chromatograms of blank brown rice (A1, A2) and 0.02 mg/kg of chlorantraniliprole in brown rice (B1, B2)

麦、玉米和大豆样品各 10 个批次进行测定，均未检出氯虫苯甲酰胺残留。

3 结论

本研究通过对样品前处理方法和色谱-质谱条件的筛选和优化，建立了主要谷物和油料作物产品 (糙米、小麦、玉米和大豆) 中氯虫苯甲酰胺残

留量的 QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱检测方法。样品用乙腈-水提取后进行 QuEChERS 净化，电喷雾正离子多反应监测模式 HPLC-MS/MS 检测，外标法定量。氯虫苯甲酰胺的检出限 (LOD) 为 0.001 mg/L，4 种样品基质中的最低检测浓度 (LOQ) 均为 0.02 mg/kg；在 0.02、0.05、0.1 和 0.5 mg/kg 添加水平下，氯虫苯甲酰胺在 4 种基质中的回收率在 89%~114% 之间，相对标准偏差 (RSD) 在 1.3%~11% (n = 5) 之间。该方法简单快速、准确、灵敏度高、实用性强，符合残留检测的相关要求，适用于主要谷物和油料作物产品中氯虫苯甲酰胺残留量的快速检测。

参考文献 (Reference):

[1] United States Environmental Protection Agency. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances (7505P). Chlorantraniliprole[R]. Pesticide Fact Sheet, 2008.

[2] 张绍明, 吴永芳, 奚本贵. 氯虫苯甲酰胺(康宽TM200SC)和茚虫威(凯恩TM150EC)防治水稻纵卷叶螟田间试验示范报告 [M]//任璐, 李永平, 梁桂梅. 氯虫苯甲酰胺和茚虫威应用技术手册. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2009: 47-51.

ZHANG S M, WU Y F, XI B G. The report of combating rice leafroller by chlorantraniliprole (TM200SC) and Indoxacarb (TM150EC) in field trials[M]// REN L, LI Y P, LIANG G M. Technical manual about the application of chlorantraniliprole and Indoxacarb. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2009: 47-51.

[3] SAGLAM O, ATHANASSIOU C G, VASSILAKOS T N. Comparison of spinetoram, imidacloprid, thiamethoxam and chlorantraniliprole against life stages of *Tribolium confusum* Jacquelin du Val (Coleoptera: Tenebrionidae) on concrete[J]. Crop Protect, 2013, 53: 85-95.

[4] FENOLL J, GARRIDO I, CAVA J, et al. Photometabolic pathways of chlorantraniliprole in aqueous slurries containing binary and ternary oxides of Zn and Ti[J]. Chem Eng J, 2015, 264: 720-727.

[5] LAHM G P, SELBY T P, FREUDENBERGER J H, et al. Insecticidal anthranilic diamides: a new class of potent ryanodine receptor activators[J]. Bioorg Med Chem Lett, 2005, 15(22): 4898-4906.

[6] 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

National food safety standard, maximum residue limits for pesticides in food: GB 2763—2016 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.

[7] 占绣萍, 陈建波, 马琳, 等. 高效液相色谱法测定糙米和土壤中6种杀虫剂的残留[J]. 农药学学报, 2013, 15(5): 541-545.

ZHAN X P, CHEN J B, MA L, et al. Residues of six novel insecticides in unpolished rice and soil by high-performance liquid chromatography method[J]. Chin J Pestic Sci, 2013, 15(5): 541-545.

[8] MALHAT F M. Determination of chlorantraniliprole residues in grape by high-performance liquid chromatography[J]. Food Anal Methods, 2012, 5(6): 1492-1496.

[9] SINGH B, KAR A, MANDAL K, et al. Development and validation of QuEChERS method for estimation of chlorantraniliprole residue in vegetables[J]. J Food Sci, 2012, 77(12): T208-T215.

[10] CABONI P, SARAIS G, ANGIONI A, et al. Liquid chromatography-tandem mass spectrometric ion-switching determination of chlorantraniliprole and flubendiamide in fruits and vegetables[J]. J Agric Food Chem, 2008, 56(17): 7696-7699.

[11] 孟海涛, 艾连峰, 徐牛生. 在线净化液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中噻虫嗪和氯虫苯甲酰胺的残留[J]. 环境化学, 2014, 33(2): 369-371.

MENG H T, AI L F, XU N S. Determination of thiamethoxam and chlorantraniliprole in vegetables by online cleaning-liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Environ Chem, 2014, 33(2): 369-371.

[12] TELÓ G M, SENSEMAN S A, MARCHESAN E, et al. Residues of thiamethoxam and chlorantraniliprole in rice grain[J]. J Agric Food Chem, 2015, 63(8): 2119-2126.

[13] 陈国峰, 刘峰, 张晓波, 等. 氯虫苯甲酰胺在大豆和土壤中的残留及降解行为[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(5): 894-900.

CHEN G F, LIU F, ZHANG X B, et al. Residue analysis and degradation dynamics of chlorantraniliprole in soybean and soil[J]. J Agro-Environ Sci, 2016, 35(5): 894-900.

[14] 邓立刚, 陈业兵, 李增梅, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定土壤中硝磺草酮及其代谢物残留[J]. 农药学学报, 2016, 18(3): 344-351.

DENG L G, CHEN Y B, LI Z M, et al. Determination of mesotrione and its metabolite residues in soils by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chin J Pestic Sci, 2016, 18(3): 344-351.

[15] 王连珠, 黄小燕, 陈泳, 等. QuEChERS前处理-液相色谱-串联质谱测定果蔬中18种弱酸性农药残留[J]. 分析测试学报, 2014, 3(10): 1102-1108.

WANG L Z, HUANG X Y, CHEN Y, et al. Determination of 18 weakly acidic pesticide residues in fruits and vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry with QuEChERS sample preparation[J]. J Instrum Anal, 2014, 3(10): 1102-1108.

[16] 农药残留试验准则: NY/T 788—2004[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.

Guideline on pesticide residue trials: NY/T 788—2004[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2004.

(责任编辑: 曲来娥)