

超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS) 快速检测小麦和土壤中氟环唑的残留及消解

范 玉, 田迎迎, 刘新刚, 董丰收, 徐 军, 郑永权*

(中国农业科学院植物保护研究所, 农业部农药化学与应用重点开放实验室, 北京 100193)

摘 要: 为了解氟环唑在小麦和土壤中的消解动态, 建立了超高效液相色谱-串联四级杆质谱(UPLC-MS/MS)快速检测小麦及土壤中氟环唑残留的分析方法, 并在山东、河南和北京开展了为期两年的小麦田间试验研究。不同浓度氟环唑(0.05、0.5、1.0 mg·kg⁻¹)的添加回收率试验结果表明: 在土壤中平均回收率为 98.8%~108.1%, 变异系数为 2.6%~6.7%; 在小麦植株中的平均回收率为 73.2%~84.4%, 变异系数为 0.9%~4.6%; 在小麦粒中的平均回收率为 80.7%~82.4%, 变异系数为 2.0%~7.8%。氟环唑在山东、河南和北京三地的小麦和土壤中的消解动态研究结果表明, 氟环唑在土壤中的消解半衰期分别为 16.9、21.3、19.7 d, 在小麦植株上的半衰期分别为 12.6、9.2、8.1 d, 属于易降解农药。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱; 氟环唑; 小麦; 土壤; 残留

中图分类号: X830.2 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2013)01-0197-06 doi:10.11654/jaes.2013.01.029

Determination of Epoxiconazole in Wheat and Soil Using Ultra-Performance Liquid Chromatography-Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry (UPLC-MS/MS)

FAN Yu, TIAN Ying-ying, LIU Xin-gang, DONG Feng-shou, XU Jun, ZHENG Yong-quan*

(Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Pesticide Chemistry & Application, Ministry of Agriculture, Beijing 100193, China)

Abstract: In order to know the degradation of epoxiconazole in wheat and soil clearly, a sensitive and effective method for the determination of epoxiconazole in wheat and soil using ultra-high performance liquid chromatograph (UPLC-MS/MS) was established. Moreover, the degradation of epoxiconazole in wheat and soil in Shandong, Henan and Beijing Provinces was also investigated. The epoxiconazole residues were analyzed by UPLC-MS/MS under multiple reaction monitoring mode. The average recoveries using this method at three spiking levels (0.05 mg·kg⁻¹, 0.5 mg·kg⁻¹, 1.0 mg·kg⁻¹) were also evaluated. The results indicated that recoveries ranged from 98.8% to 108.1% with variation coefficient (CV) in the range of 2.6%~6.7% ($n=5$) in soil, from 73.2%~84.4% with CV of 0.9%~4.6% in wheat plant and from 80.7%~82.4% with CV of 2.0%~7.8% in wheat, respectively. Meanwhile, a field experiment was also conducted to reveal the dynamics of epoxiconazole residues in wheat and soil in the three provinces. The results showed that the half life of epoxiconazole was 16.9 days, 21.3 days, 19.7 days in soil and 12.6 days, 9.2 days, 8.1 days in wheat plant in Shandong, Henan and Beijing respectively which showed that epoxiconazole belonged to non-persistent and easily degradable pesticide.

Keywords: UPLC-MS/MS; epoxiconazole; wheat; soil; residue

收稿日期: 2012-04-13

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项“农药高效安全科学施用技术”(200903033); 北京市科技新星计划项目(2011099); 国家自然科学基金“麦田杂草对小麦化感作用的诱导效应”(NSFC, 30900951)

作者简介: 范 玉(1977—), 女, 山西太谷人, 在读硕士, 主要从事农药残留与环境毒理学研究。E-mail: yu.fan@fmc.com

* 通信作者: 郑永权 E-mail: yongquan_zheng@yahoo.com.cn

氟环唑(Epoxiconazole), (2RS,3SR)-3-(2-氯苯基)-2-(4-氟苯基)-2-[(1H1,2,4-三唑-1-基)甲基]环氧乙烷,是一种由德国巴斯夫公司研发的具有预防和防治效果的广谱杀菌剂^[1],对一系列禾谷类作物病害如立枯病、白粉病、眼纹病等十多种病害有很好的防治作用,并能防治糖用甜菜、花生、油菜、草坪、咖啡、水稻及果树等中的病害^[2]。该产品自上市以来,销售额迅速增长。氟环唑在我国的登记共有15项,其中,原药3个,悬浮剂7个,乳油2个,水分散粒剂3个。中国、FAO/WHO均未规定氟环唑在小麦中最大残留限量(MRL值),日本规定氟环唑在小麦中MRL值为 $0.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,欧盟规定氟环唑在小麦中的MRL值为 $0.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。国内对氟环唑残留检测的报道大多集中在水果和蔬菜上,采用ECD^[2-4]、NPD^[5]等检测手段,前处理采用液液分配^[2,5]和固相萃取技术^[2-5]来净化,检测时间长,步骤比较繁琐、费时,而且溶剂使用量大。国外关于氟环唑的检测手段主要有HPLC^[6]、LC-MS/MS^[7-8],但也主要采用了溶剂用量大的液液分配法。

超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)同时具备高效率、高特异性和高灵敏度以及对色谱分离要求不高等特点,越来越多地用于农药及环境污染物残留分析测定^[7,9-12]。为了评价氟环唑在小麦田的安全性,本文采用超高效液相色谱-串联质谱仪(UPLC-MS/MS)快速检测了小麦和土壤中氟环唑残留量。同时研究了 $125\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氟环唑悬浮剂在小麦植株和土壤中的残留消解动态,为该农药在小麦上的合理使用提供了重要的科学依据。本实验分析采用UPLC-MS/MS方法进行定性和定量,具有较好的特异性,目前国内尚未见相关报道。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

超高效液相色谱-串联质谱(ACQUITY UPLC-TQD, Waters公司);Acquity UPLC BEH C18色谱柱($2.1\times 50\text{ mm}$, $1.7\text{ }\mu\text{m}$, Waters公司);HY-5国华回旋式振荡器(深圳市凯铭杰设备有限公司);KQ500B型超声波清洗器(河南科华仪器设备有限公司);TG16-WS台式离心机(长沙湘仪离心机仪器有限公司);XW-80A漩涡混合器(美国Scientific industries公司);FW 100高速万能粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司);Milli-Q超纯水仪(美国Millipore公司);Filter Unit滤膜($0.22\text{ }\mu\text{m}$, Agela Technologies公司)。

氟环唑标准品(99.5%),购买于百灵威科技有限

公司。NaOH、甲醇、 MgSO_4 均为分析纯,分析用乙腈、甲酸为色谱纯,水为超纯水。

1.2 田间试验设计

氟环唑 $125\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 悬浮剂,市场购买;试验作物:小麦。参照《农药残留试验准则》(NY/T 788—2004)^[13],分别在山东、河南、北京进行消解动态试验。试验设空白对照区和消解动态区。

小麦与土壤动态试验:在有代表性的小麦地设置试验小区,每小区 30 m^2 。于小麦返青拔节期喷药,以每 666.7 m^2 90 mL 制剂(有效成分为 $168.75\text{ g ai}\cdot\text{hm}^{-2}$,即推荐最高剂量的1.5倍量)施药一次。施药方式为兑水喷雾。小麦分别于喷药前2 h、喷药后2 h和1、3、7、14、21、28 d取小麦植株样品;土壤分别于喷药前2 h、喷药后2 h和1、3、7、14、21、28、35 d取土壤样品($0\sim 10\text{ cm}$)。每次随机采样,处理3次重复,每次样品不少于 2 kg ,缩分后留样 200 g ,塑料袋封装、编号, $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 低温冷冻保存待测。

在远离试验区选定不施药的小麦地块作为对照区,分别采集小麦和土壤各 2 kg 混匀,去除杂物后混匀,缩分后留样 200 g ,塑料袋封装、编号, $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 低温冷冻保存待测。

1.3 分析方法

1.3.1 前处理方法

土壤:除去植物根、杂物后,充分混匀。准确称取土壤样品 10 g 于离心管中,加 25 mL 甲醇,在回旋振荡器上振荡 45 min ,在 $3500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 5 min 。取 3 mL 上清液过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜待测。

小麦植株和小麦粒:采集到的样品用高速万能粉碎机, $24\text{ }000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 打碎,混匀。准确称取小麦植株或者小麦粉样品 5 g 于离心管中,加 25 mL 甲醇,涡旋 1 min ,在回旋振荡器上振荡 45 min ,在 $3500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 5 min 。取 3 mL 上清液过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜待测。

1.3.2 添加回收率实验

分别称取 10 g 空白土壤和 5 g 空白麦粒样品、 5 g 植株样品于 50 mL 离心管中,向其中添加适量氟环唑标准溶液,使其添加水平分别为 0.05 、 0.5 、 $1.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,然后按照1.3.1中所述步骤进行提取和检测,并计算添加回收率。

1.3.3 色谱和质谱条件

超高效液相色谱条件:BEH C18色谱柱(柱温 $45\text{ }^\circ\text{C}$);采用二元梯度洗脱分离,流动相A为甲醇,流动相B为 0.2% 甲酸水溶液,梯度洗脱程序(V/V): $0\sim 1.0\text{ min}$, $10\%\sim 40\%\text{ A}$; $1.0\sim 2.0\text{ min}$, $40\%\sim 90\%\text{ A}$; $2.1\sim 4.0$

min, 10% A。流速 0.3 mL·min⁻¹;进样量 3 μL。

质谱条件:电喷雾电离 ESI(+)方式扫描;毛细管电压 3.0 kV;离子源温度 150 ℃;碰撞电压 20 V;去溶剂温度 500 ℃;去溶剂气流量 N₂ 800 L·h⁻¹;锥孔电压 35 V;碰撞气为氩气;定性离子对 m/z 330>123;定量离子对 m/z 330>121;保留时间为 2.66 min。谱图见图 2。

采用外标法峰面积定量计算,回收率用单点校正法,样品消解动态用标准曲线法定量。

1.3.4 线性相关性分析

用电子天平准确称取氟环唑(99.5%)标样,用甲醇做溶剂,配制 100 mg·L⁻¹的储备液 100 mL,再分别用甲醇稀释成 1.0、0.5、0.1、0.05、0.01 mg·L⁻¹的系列标准品溶液,在上述仪器条件下进行测定,以 Y 峰面积(μVs)对样浓度量(ng)作图,得到氟环唑标准曲线方程:

$y=64\ 089x-39.834, \quad r=1$

表明氟环唑在 0.01~1.0 mg·L⁻¹ 浓度范围内与峰面积呈良好的线性关系,能够满足外标法定量检测的要求。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件优化

为了测定氟环唑具有最佳灵敏度和最佳分离效果,首先采用直接进样方式,扫描范围 m/z 为 100~500,选择合适的离子源。实验结果表明,电喷雾离子化、正离子扫描模式可使氟环唑农药具有较好的电离效果并获得特征离子峰[M+H]。在此基础上进一步优化,得出最佳质谱检测参数,如 1.3.3 中描述。进一步优化色谱条件,通过实验证明,采用甲醇-0.2%甲酸水溶液体系为流动相,在所设梯度洗脱条件下可得到较好的灵敏度、重现性及峰形,相关谱图见图 1。

2.2 仪器的稳定性

通过用同一浓度标样溶液,在相同色谱条件下,每 1 h 进样 1 次,连续进样 6 次,测定其峰面积,计算多次测定的峰面积与保留时间的变异系数来检测仪

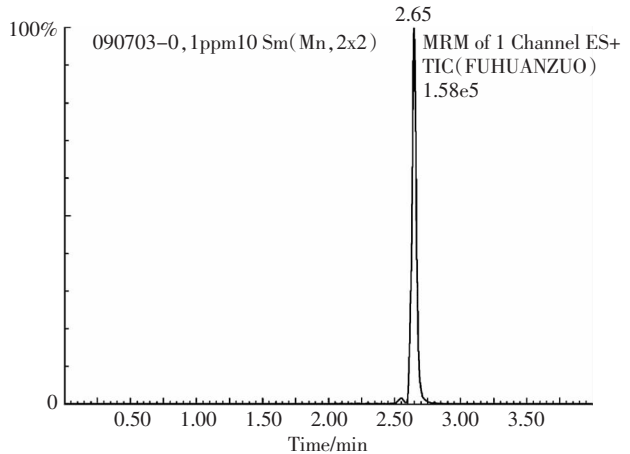


图 1 氟环唑标准品色谱图(0.1 mg·kg⁻¹)

Figure 1 Chromatogram of a standard of epoxiconazole(0.1 mg·kg⁻¹)

器的稳定性。本实验中,采用 0.1 mg·L⁻¹ 标准溶液连续进样 6 次,所测得峰面积与保留时间的变异系数分别为 1.7%和 0.8%,表明仪器具有很好的稳定性。

2.3 方法的灵敏度、准确度及精密度

采用最小检出量和最低检出浓度来表示本方法的灵敏度^[14]。氟环唑在小麦植株、小麦粒和土壤中的最小检出量(S/N=3)为 3×10⁻¹¹ g,最低检测浓度(S/N=10)均为 0.05 mg·kg⁻¹。

本方法的准确度及精密度用添加回收率和变异系数来衡量。按上述提取及测定步骤,依据日本规定的氟环唑在小麦中的 MRL 值 (0.5 mg·kg⁻¹), 设置 3 个添加水平(0.05、0.5、1.0 mg·kg⁻¹)于空白土壤、小麦植株、小麦粒中,每个水平重复 5 次,进行添加回收率试验,结果见表 1。可以看出,氟环唑在土壤中平均回收率为 98.8%~108.1%,变异系数为 2.6%~6.7%;在小麦植株中的平均回收率为 73.2%~84.4%,变异系数为 0.9%~4.6%;在小麦粒中的平均回收率为 80.7%~82.4%,变异系数为 2.0%~7.8%。都符合残留量测定的要求。相关样品添加样品色谱图见图 2。

2.4 基质效应

基质效应(Matrix effects)是指色谱分离时共洗脱

表 1 土壤和小麦中氟环唑的添加回收率
Table 1 Recoveries of epoxiconazole in wheat and soil

添加浓度/mg·kg ⁻¹	土壤		小麦植株		小麦粒	
	平均回收率/%	变异系数/%	平均回收率/%	变异系数/%	平均回收率/%	变异系数/%
0.05	104.0	2.6	84.4	4.6	81.1	4.6
0.5	98.8	6.7	73.2	3.7	82.4	2.0
1.0	108.1	2.6	80.3	0.9	80.7	7.8

的物质改变了待测成分的离子化效率所引起的信号抑制或提高,基质效应影响大时会降低方法的灵敏度,影响方法的准确性^[15]。为保证方法的通用性和适用性,本研究采用基质匹配标准样液校正消除基质效应影响,这是因为用空白样品提取液稀释标准溶液可以使标准溶液和样品溶液的离子化条件相同,从而减弱基质效应^[16]。实验中,量取不同浓度的一定量的标准溶液,将溶剂采用氮气进行吹干,准确加入一定量按 1.3 步骤处理得出的空白样品,即得到基质匹配标准溶液,以提高定量的准确性。

2.5 氟环唑在小麦植株和土壤中的残留消解动态

从表 2 可以看出,山东、河南、北京三地氟环唑在小麦植株上的原始沉积量明显大于在土壤中的原始沉积量。随着时间的延长氟环唑在土壤和小麦植株中的残留量逐渐降低,两年三地消解情况较为一致。在施药 35 d 后,氟环唑在山东和河南两地土壤中的消解率均达到 100.0%,而在北京土中消解率达到 70.11%;在施药 28 d 后,氟环唑在小麦植株中的消解率均 $\geq 78.51\%$ 。

氟环唑在小麦植株及土壤中的消解趋势均符合 $C=Ae^{Bt}$ 的指数回归方程,将表 2 中数据进行统计分析,结果见表 3。可以看出,山东、河南和北京氟环唑在小麦植株上的半衰期分别为 12.6、9.2、8.1 d;在土壤中的半衰期分别为 16.9、21.3、19.7 d。本实验结果与文献[2]和文献[5]中报道的氟环唑在土壤中的半衰

期分别为 11.53~16.43 d、8.0~10.0 d 差异不大。氟环唑在植株中的消解动态表明了该农药在植物中的降解速率,表明氟环唑属于易降解农药($t_{1/2}<30$ d),氟环唑在小麦植株中消解速率较快,不易形成持久性残留,这为我国制定氟环唑在小麦上的 MRL 值提供了方法依据和理论基础。

2.6 小麦粒样品的测定

将购于北京某市场的小麦粒打碎后准确称取 5 g 样品,按照 1.3.1 中前处理方法进行操作,利用 1.3.3 中设定的条件进行 UPLC-MS/MS 测定,结果表明,样品中氟环唑残留量均低于最低检测浓度。上述结果表明,本方法的灵敏度、准确度以及精密度均满足我国国家标准的要求(RAQCG)^[17],可以用于小麦中氟环唑的快速检测和确证分析。

3 结论

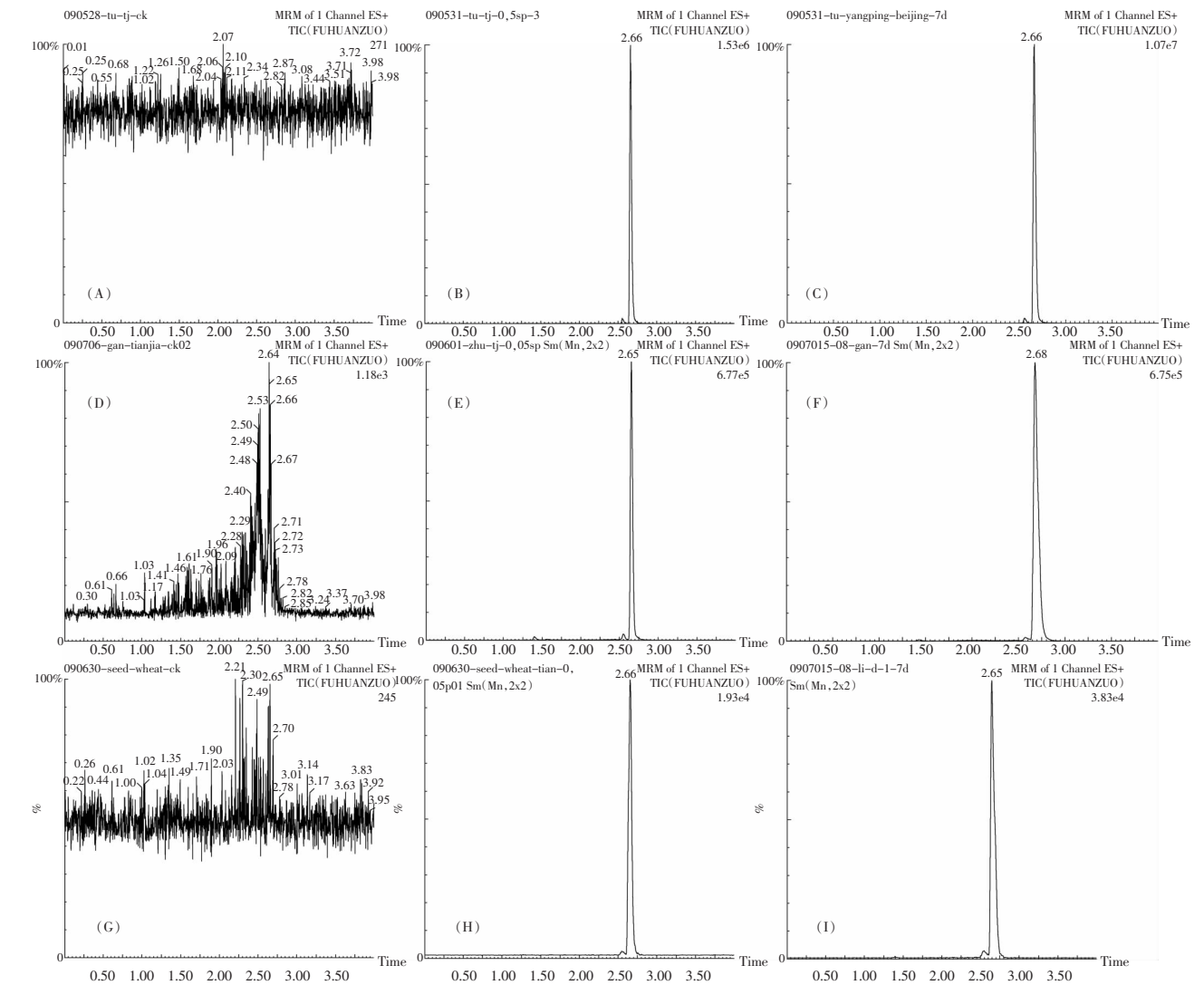
本文建立了超高效液相色谱-串联四级杆质谱快速检测小麦及土壤中氟环唑残留的分析方法,研究了其在山东、河南和北京两年的消解动态状况。结果表明,采用甲醇提取,UPLC-MS/MS 检测,外标法定量,在 0.05~1.0 mg·kg⁻¹ 添加水平范围内,氟环唑在土壤中平均回收率为 98.8%~108.1%,变异系数为 2.6%~6.7%;在小麦植株中的平均回收率为 73.2%~84.4%,变异系数为 0.9%~4.6%;在小麦粒中的平均回收率为 80.7%~82.4%,变异系数为 2.0%~7.8%。氟环唑在小麦植株、

表 2 氟环唑在小麦植株和土壤中的消解动态
Table 2 Residual dynamic of epoxiconazole in wheat and soil

采样时间		山东		河南		北京	
		残留量/mg·kg ⁻¹	消解率/%	残留量/mg·kg ⁻¹	消解率/%	残留量/mg·kg ⁻¹	消解率/%
土壤	2 h	0.138	—	0.148	—	0.261	—
	1 d	0.130	5.80	0.131	11.49	0.216	17.24
	3 d	0.083	39.86	0.138	6.76	0.225	13.79
	7 d	0.065	52.90	0.098	33.78	0.175	32.95
	14 d	0.062	55.07	0.091	38.51	0.115	55.94
	21 d	0.055	60.14	0.059	60.14	0.087	66.67
	28 d	<0.05	—	0.064	56.76	0.091	65.13
	35 d	<0.05	—	<0.05	—	0.078	70.11
小麦植株	2 h	0.335	—	0.438	—	1.191	—
	1 d	0.227	32.24	0.422	3.65	1.088	8.65
	3 d	0.251	25.07	0.385	12.10	0.779	34.59
	7 d	0.178	46.87	0.352	19.63	0.810	31.99
	14 d	0.128	61.79	0.295	32.65	0.492	58.69
	21 d	0.083	75.22	0.106	75.80	0.187	84.30
	28 d	0.072	78.51	0.055	87.44	0.101	91.52

表 3 氟环唑在小麦植株和土壤中的消解动态回归方程
Table 3 Regression equation of residual dynamic of epoxiconazole in wheat and soil

基质	地点	回归方程	相关系数	半衰期/d
土壤	山东	$y=0.113\ 7e^{-0.041x}$	-0.863	16.9
	河南	$y=0.139\ 3e^{-0.0326x}$	-0.952	21.3
	北京	$y=0.227\ 5e^{-0.0351x}$	-0.955	19.7
小麦植株	山东	$y=0.276\ 6e^{-0.0522x}$	-0.976	12.6
	河南	$y=0.547\ 1e^{-0.0756x}$	-0.963	9.2
	北京	$y=1.233\ 5e^{-0.0858x}$	-0.983	8.1



(A)土壤空白; (B)土壤添加(0.5 mg·kg⁻¹); (C)土壤田间样品; (D)小麦植株空白(E)小麦植株添加(0.05 mg·kg⁻¹);
(F)小麦植株田间样品; (G)小麦粒空白; (H)小麦添加(0.05 mg·kg⁻¹); (I)小麦田间样品
(A)Chromagram of epoxiconazole in blank soil; (B)Chromagram of epoxiconazole in spiked soil(0.5 mg·kg⁻¹);
(C)Chromagram of epoxiconazole in real soil sample; (D)Chromagram of epoxiconazole in blank plant;
(E)Chromagram of epoxiconazole in spiked plant(0.05 mg·kg⁻¹); (F)Chromagram of epoxiconazole in real plant sample;
(G)Chromagram of epoxiconazole in blank wheat; (H)Chromagram of epoxiconazole in spiked wheat(0.05 mg·kg⁻¹);
(I)Chromagram of epoxiconazole in real wheat sample

图 2 氟环唑不同基质中的总离子流图

Figure 2 Chromagram of epoxiconazole in wheat and soil

小麦和土壤中的最小检出量为 3×10^{-11} g, 最低检出浓度均为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。通过山东、河南和北京田间试验, 结果表明氟环唑在土壤中的消解半衰期分别为 16.9、21.3、19.7 d, 在小麦植株上的半衰期分别为 12.6、9.2 d 和 8.1 d, 属于易降解性农药。该方法简单快速、准确可靠, 大大提高了农产品中该药剂的残留检测效率, 可用于大量样品的快速检测。

参考文献:

- [1] 陈振山, 王素丽, 刘丰茂. 氟环唑高效液相色谱分析[J]. 农药, 2004, 43(12): 557–558.
CHEN Zhen-shan, WANG Su-li, LIU Feng-mao. Determination of epoxiconazole by HPLC[J]. *Chinese Journal of Pesticides*, 2004, 43(12): 557–558.
- [2] 刘良柱, 徐应明, 黄永春, 等. 氟环唑在苹果及土壤中的残留动态研究[J]. 现代科学仪器, 2007(1): 61–63.
LIU Liang-zhu, XU Ying-ming, HUANG Yong-chun, et al. Residue dynamics of epoxiconazole in apples and soil[J]. *Modern Scientific Instruments*, 2007(1): 61–63.
- [3] 汪红, 李瑾, 许超, 等. 气相色谱法测定蔬菜、水果中氟环唑的研究[J]. 食品工业科技, 2009, 12(30): 370–375.
WANG Hong, LI Jin, XU Chao, et al. Determination of epoxiconazole in vegetable and fruit by gas chromatography[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2009, 12(30): 370–375.
- [4] 王铁良, 李瑾, 司敬佩, 等. 气相色谱法测定谷物中氟环唑的研究[J]. 现代农业科技, 2009(9): 167–168.
WANG Tie-liang, LI Jin, SI Jing-pei, et al. Determination of epoxiconazole in corn by gas chromatography[J]. *Modern Agricultural Sciences and Technology*, 2009(9): 167–168.
- [5] 孙海滨, 刘艳萍, 刘景梅. 氟环唑在香蕉和土壤中的残留消解动态[J]. 农药, 2011, 50(3): 206–208.
SUN Hai-bin, LIU Yan-ping, LIU Jing-mei. Residue dynamics of epoxiconazole in banana and soil[J]. *Agrochemicals*, 2011, 50(3): 206–208.
- [6] Elodie P, Pierre B, Valérie B. Epoxiconazole degradation from artificial wetland and forest buffer substrates under flooded conditions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 173: 760–765.
- [7] Maurice H, André K. Comprehensive multi-residue method for the target analysis of pesticides in crops using liquid chromatography–tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1154(2): 3–25.
- [8] Ashok K M, Cristina B, Yolanda P. Liquid chromatography–mass spectrometry in food safety[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217: 4018–4040.
- [9] 张新忠, 罗逢健, 刘光明, 等. 超高效液相色谱–串联质谱法测定茶叶和土壤中丁醚脲及其代谢物的残留[J]. 分析化学, 2011, 39(9): 1329–1335.
ZHANG Xin-zhong, LUO Feng-jian, LIU Guang-ming, et al. Determination of diafenthiuron and its metabolites in tea and soil by ultra performance liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 39(9): 1329–1335.
- [10] Lucía P, Verónica C, Horacio H. Evaluation of various QuEChERS based methods for the analysis of herbicides and other commonly used pesticides in polished rice by LC–MS/MS[J]. *Talanta*, 2011, 83(5): 1613–1622.
- [11] Ionara R P, André de K, Maurice H. Method validation and comparison of acetonitrile and acetone extraction for the analysis of 169 pesticides in soya grain by liquid chromatography–tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(21): 4539–4552.
- [12] Romero–González R, Garrido Frenich A, Martínez Vidal J L. Simultaneous determination of pesticides, biopesticides and mycotoxins in organic products applying a quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction procedure and ultra–high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(11): 1477–1485.
- [13] NY/T 788—2004. 农药残留试验准则[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
NY/T 788—2004. Pesticide residue test guidelines[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2004.
- [14] 孙扬, 徐应明, 秦冬梅, 等. 苦参碱在黄瓜和土壤中的检测方法及其残留动态研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(4): 686–691.
SUN Yang, XU Ying-ming, QIN Dong-mei, et al. Residue detection and degradation of matrine in cucumber and soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(4): 686–691.
- [15] 陈武瑛, 董丰收, 刘新刚, 等. 分散固相萃取–超高效液相色谱–串联质谱法快速测定苹果中代森锰锌残留[J]. 分析化学, 2010, 38(4): 508–512.
CHEN Wu-ying, DONG Feng-shou, LIU Xin-gang, et al. Simplified method for determination of mancozeb residues in apple using ultra performance liquid chromatography–mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 38(4): 508–512.
- [16] 李岩, 郑锋, 王明林, 等. 液相色谱–串联质谱法快速筛查测定浓缩果蔬汁中的 156 种农药残留[J]. 色谱, 2009, 27(2): 127–137.
LI Yan, ZHENG Feng, WANG Ming-lin, et al. Rapid screening and confirmation of 156 pesticide residues in concentrated fruit and vegetable juices using liquid chromatography–tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2009, 27(2): 127–137.
- [17] 中华人民共和国质量监督检验检疫总局. 残留分析质量控制指南[S]. 北京, 2002.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Residues analysis quality control guide[S]. Beijing, 2002.