

QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定枸杞中农药残留

王芳焕, 任翠娟, 马 辉, 李 萍*, 郝俊虎, 陈 林, 孙 敏

(银川海关技术中心, 宁夏 银川 750002)

摘要:建立了 QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定枸杞中农药残留的分析方法。样品经乙腈提取,采用乙二胺-N-丙基硅烷(PSA)、C18 和石墨化炭黑(GCB)3 种吸附剂净化,在多反应监测模式(MRM)下进行检测,基质外标法定量。结果显示,检测项目在 5~500 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈良好线性($R^2>0.99$),在 3 个添加水平下测得回收率为 71.5%~109.7%,相对标准偏差(RSD)为 1.94%~9.87% ($n=6$)。该方法灵敏度高、净化效果好,可同时快速检测有机磷类、有机氯类农药。

关键词: QuEChERS; 气相色谱-串联质谱; 农药残留; 枸杞

中图分类号: O658

文献标识码: A

文章编号: 1000-8713(2019)10-1042-06

Determination of pesticide residues in wolfberry using QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry

WANG Fanghuan, REN Cuijuan, MA Hui, LI Ping*, HAO Junhu, CHEN Lin, SUN Min

(Yinchuan Customs Integrated Technology Center, Yinchuan 750002, China)

Abstract: A method based on QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) was established for the determination of 20 pesticide residues in wolfberry. The samples were extracted with acetonitrile. The extract was purified with PSA (primary secondaryamine), GCB (graphite carbon black) and C₁₈ to suppress the matrix in wolfberry. The analytical results showed that the calibration curves for the 20 pesticides obtained by GC-MS/MS were linear in the range of 5–500 $\mu\text{g/L}$, with the correlation coefficients higher than 0.99. The recoveries ranged from 70.02% to 110.78% with relative standard deviations (RSDs) ranging from 2.05% to 9.53%. This method has the advantages of being time-saving, convenient and sensitive. The proposed method can simultaneously detect organic phosphorus and organic chlorine pesticides residues with a good performance in terms of qualitative and quantitative detection.

Key words: QuEChERS; gas-chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS); pesticide residues; wolfberry

枸杞是宁夏传统出口农产品,具有极高的营养价值,不仅含有丰富的微量元素,而且含有大量糖、脂肪、蛋白质、色素和维生素等物质^[1-3],也正是因为营养丰富,易受到病虫害威胁,而有效防治病虫害,必须使用化学农药。但是枸杞生产过程中,农药使用不合理,易造成枸杞产品农药残留问题。近几年,出口日本和美国的枸杞干果,其监控的拟除虫菊

酯类农药的残留限量标准分别为 0.5 和 0.01 mg/kg,销往香港和台湾的枸杞干果,其监控的拟除虫菊酯类、有机磷类、杀螨剂、杀虫剂等农药残留项目均不得检出。然而出口枸杞中检出农残被官方通报的情况时有发生,包括啉虫脒、毒死蜱、三唑酮等 25 种农残项目。随着枸杞贸易地区对农药残留监控日益严苛,农药残留已成为当前影响我国枸杞质

收稿日期: 2019-04-07

* 通讯联系人. Tel: (0951) 5661017, E-mail: 55426066@ qq.com.

基金项目: 宁夏回族自治区重点研发计划(2016KJHM131)。

Foundation item: Ningxia Hui Autonomous Region Key Research and Development Project (No. 2016KJHM131).

量安全、出口创汇的主要因素。为了考察枸杞中农药的残留情况,本实验室收集了代表性的枸杞样品,采用 GC-MS/MS 方法,对 400 种农药残留进行了初步筛查,然后结合我国枸杞主要贸易国家或地区监控的农药残留项目,选取了有机磷、拟除虫菊酯、杀螨剂、杀虫剂等 20 种农药,进行方法研究并建立定量方法。

目前农药多残留快速检测是理化分析研究热点,主要分为样品前处理技术改进和仪器检测条件优化。2003 年,Anastassiades 等^[4]在基质固相分散的基础上开发了 QuEChERS 方法,其具有灵敏、高效、快速等特点,近年来被广泛应用。经典的 QuEChERS 方法虽简便快捷,但采用吸附剂种类少,无法去除色素、糖类、脂肪等对质谱干扰较大的杂质。本文分别考察了乙二胺-*N*-丙基硅烷(PSA)、C18 和石墨化炭黑(GCB)3 种吸附剂对枸杞样品中杂质的去除效果,最终优化出最佳的吸附剂量。

目前多农药残留的检测方法主要有分光光度计法^[5]、酶联免疫测定法^[6]、生物传感器测定法^[7]、气相色谱法(GC)^[8]、液相色谱法^[9]、高效液相色谱-质谱联用法(LC-MS/MS)^[10-13]、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[14-18]。在实际应用中,GC 易受基质干扰,确证不足;GC-MS 在检测分子量低或者沸点较高的农药时,易受基质成分和柱流失干扰,影响检测结果。本文采用 GC-MS/MS 检测枸杞中 20 种农药残留,不仅消除了枸杞中复杂基质的干扰,而且实现了 20 种农药的快速、准确定量。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

Agilent7000A 气相色谱-质谱/质谱仪(美国安捷伦科技有限公司),TDL-80-2B 离心机(上海安亭科学仪器厂),QT-2A 迷你漩涡振荡器(上海琪特分析仪器有限公司),BD-202 电子天平(梅特勒(上海)有限公司),CPA225D 电子天平(德国赛多利斯公司)。甲胺磷(methamidophos, CAS 号:10265-92-6)、甲拌磷(phorate, CAS 号:298-02-2)、甲基毒死蜱(chlorpyrifos-methyl, CAS 号:5598-13-0)、马拉硫磷(malathion, CAS 号:121-75-5)、毒死蜱(chlorpyrifos, CAS 号:2921-88-2)、对硫磷(parathion, CAS 号:56-38-2)、三唑酮(triadimefon, CAS 号:43121-43-3)、三唑醇(triadimenol, CAS 号:55219-65-3)、氟虫腈(fipronil, CAS 号:120068-

37-3)、氟硅唑(Fflusilazole, CAS 号:85509-19-9)、丙环唑(propiconazole, CAS 号:60207-90-1)、炔螨特(propargite, CAS 号:2312-35-8)、甲氰菊酯(fenpropathrin, CAS 号:39515-41-8)、双甲脒(amtiraz, CAS 号:33089-61-1)、氯氟氰菊酯(cyhalothrin, CAS 号:68085-85-8)、哒螨灵(pyridaben, CAS 号:96489-71-3)、氰戊菊酯(fenvalerate, CAS 号:51630-58-1)、顺式氰戊菊酯(es-fenvalerate, CAS 号:66230-04-4)、苯醚甲环唑(difenoconazole, CAS 号:119446-68-3)、氯氰菊酯(cypermethrin, CAS 号:52315-07-8)20 种标准品,质量浓度均为 100 mg/L 标准溶液(农业部环境保护科研监测所);乙腈、丙酮、正己烷均为色谱纯(赛默飞世尔科技(中国)有限公司);吸附剂 C18、GCB、PSA(上海安谱实验科技股份有限公司)。

1.2 色谱条件与质谱条件

色谱柱为 DB-5MS UI 石英毛细管色谱柱,30 m × 0.25 mm(内径) × 0.25 μm(膜厚)。色谱柱升温程序:40 ℃ 下保持 1 min,以 30 ℃/min 的速率升至 130 ℃,以 5 ℃/min 的速率升至 250 ℃,以 10 ℃/min 的速率升至 300 ℃,保持 15 min。进样体积为 1 μL;进样方式不分流进样。

离子源为电子轰击(EI)源;数据采集模式为 MRM 模式。进样口温度为 290 ℃,离子源温度为 230 ℃,四极杆(Q1 和 Q3)温度为 150 ℃,辅助温度为 280 ℃。载气为纯度 ≥ 99.999% 的氦气,流速为 1.0 mL/min;碰撞气为氮气,电离能量为 70 eV。定量、定性离子对和碰撞能量参数具体见表 1。

1.3 样品的前处理

称取 3.00 g 已粉碎试样于 50 mL 的聚四氟乙烯离心管中,加 10 mL 乙腈,均质提取 1 min,加 4 g 无水硫酸镁和 1 g 氯化钠,漩涡振荡 1 min,以 4 500 r/min 的速度离心 5 min,取上清液待用。另取一支 15 mL 聚四氟乙烯离心管,加入 1 200 mg 无水硫酸镁、45 mg GCB、400 mg C18 和 400 mg PSA 粉吸附剂,加入 6 mL 上述上清液,涡旋混合 1 min,以 4 500 r/min 的速度离心 5 min,移取 2 mL 于 15 mL 试管中,氮吹浓缩近干,用丙酮-正己烷(3:7, v/v)混合溶液定容至 2 mL,待上机测试。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件优化

参考 GB 23200.8-2016 中检测条件,优化质谱

条件。首先将 20 种农药分别配制成 1 mg/L 的标准溶液,按照全扫描方式采集某种农药单标准溶液,选择丰度高、质荷比大且选择对称性好的离子作为母离子,然后在 3~45 eV 的范围内,每 3 eV 为间隔,按照产物离子扫描方式优化碰撞电压,选择强度和信噪比兼顾的离子分别作为定量和辅助定性子离子,最终得到优化后的质谱参数:母离子、子离子、碰撞电压(见表 1)。

表 1 20 种农药的定量、定性离子对和碰撞能量
Table 1 Quantitative and qualitative ion pairs and collision energies of the 20 pesticides

Analyte	Parent ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	Collision energy/eV
Methamidophos	141.0	95.0 *	5
(甲胺磷)	195.0	79.0	20
Phorate	121.0	65.0 *	10
(甲拌磷)	121.0	47.0	5
Chlorpyrifos-methyl	124.9	47.0 *	20
(甲基毒死蜱)	124.9	78.9	20
Malathion	126.9	99.0 *	15
(马拉硫磷)	172.9	99.0	15
Chlorpyrifos	196.9	169.0 *	15
(毒死蜱)	198.9	171.0	15
Parathion	138.9	109.0 *	10
(对硫磷)	290.9	109.0	40
Triadimefon	208.0	181.1 *	5
(三唑酮)	208.0	110.0	15
Triadimenol	168.0	70.0 *	10
(三唑醇)	112.0	83.0	5
Fipronil	350.8	254.8 *	30
(氟虫腈)	366.8	212.8	30
Flusilazole	233.0	165.0 *	20
(氟硅唑)	233.0	152.0	20
Propiconazole	172.9	145.0 *	15
(丙环唑)	172.9	109.0	15
Propargite	135.0	107.1 *	15
(炔螨特)	149.9	135.1	25
Fenpropathrin	181.1	152.1 *	25
(甲氰菊酯)	207.9	181.0	30
Amitraz	161.9	132.0 *	5
(双甲脒)	293.0	162.0	5
Cyhalothrin	197.0	141.0 *	30
(氯氟氰菊酯)	208.0	181.0	15
Pyridaben	147.2	117.1 *	20
(啉螨灵)	147.2	132.2	10
Fenvalerate	167.0	125.0 *	10
(氰戊菊酯)	225.0	119.0	15
Es-fenvalerate	167.0	125.1 *	25
(顺式氰戊菊酯)	181.0	152.1	25
Difenoconazole	322.8	264.8 *	15
(苯醚甲环唑)	264.9	202.0	20
Cypermethrin	163.0	127.0 *	35
(氯氰菊酯)	163.0	91.0	30

* Quantitative ion.

按表 1 中条件对 20 种农药的基质匹配混合标准溶液进行 MRM 采集,得到其总离子流图,见图 1。

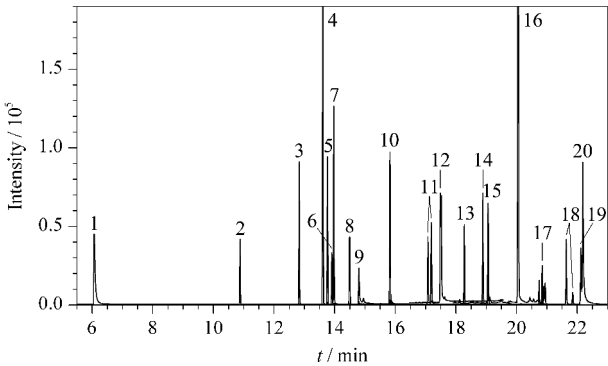


图 1 质量浓度均为 100 µg/L 的 20 种农药的基质匹配混合标准溶液在 MRM 模式下的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram for a mixed matrix-matched standard solution of the 20 pesticides (100 µg/L for each) in MRM mode

Peak Nos.: 1. methamidophos; 2. phorate; 3. chlorpyrifos-methyl; 4. malathion; 5. chlorpyrifos; 6. parathion; 7. triadimefon; 8. fipronil; 9. triadimenol; 10. flusilazole; 11. propiconazole; 12. propargite; 13. fenpropathrin; 14. cyhalothrin; 15. amitraz; 16. pyridaben; 17. cypermethrin; 18. fenvalerate; 19. es-fenvalerate; 20. difenoconazole.

2.2 提取溶剂的选择

在农药残留分析中,一般用甲醇、丙酮、乙腈、乙酸乙酯、正己烷、二氯甲烷等作为提取溶剂,而二氯甲烷或二氯甲烷-石油醚毒性很大,对实验人员构成健康威胁。本试验考察了丙酮、正己烷、乙腈 3 种溶剂对样品的提取效果。设定添加水平为 2 倍定量限(LOQ),其余步骤按照 1.3 节进行试验,平行检测 3 次,结果表明,丙酮提取出的杂质和色素较多;正己烷很难将极性大的农药提取出来,而极性小的油脂易被共萃出来;而乙腈提取效果最好,对农药的溶解性较强,对油脂和色素等杂质溶解度较小,提取效率最佳。

2.3 提取溶剂使用量及提取时间优化

提取溶剂使用量及提取时间的选择直接关系到测定结果的回收率。本文以乙腈作为提取溶剂,考察了二者对回收率的影响(见图 2)。当提取时间超过 2 min 时,回收率基本变化不大;提取溶剂用量为 14 mL 时,回收率最高,但用量为 10 mL 时,提取效率也可以满足试验要求。综合考虑了提取效率、基质效应、经济效益等方面,最终确定乙腈的用量为 10 mL,提取时间为 2 min。

2.4 吸附剂种类的选择

在进一步净化的过程中,选择 C18、GCB 和

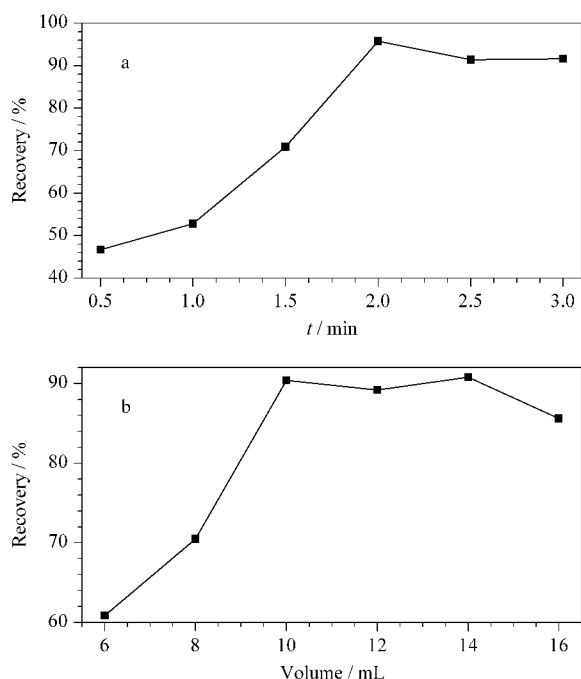


图 2 (a) 提取时间和 (b) 乙腈用量对 20 种农药回收率的影响
Fig. 2 Effects of (a) extraction time and (b) addition amount of acetonitrile on the recoveries of the 20 pesticides

PSA 作为分散固相萃取吸附剂,比较了不同吸附剂对目标物净化回收效果的影响。C18 是一种非极性的广谱性净化吸附剂,以 C18 为分散固相萃取吸附剂时,虽然样品提取溶液颜色较深,但其能够有效去除提取物中微量的非极性杂质。GCB 吸附剂表面具有正六元环结构,使其对平面分子有极强的亲和力,能够分离或去除枸杞中的色素以及固醇类杂质,有效去除样品提取液的颜色。PSA 吸附剂结构中含有两个氨基,通过离子交换作用或者氢键的形成,能够有效去除样品中的有机脂肪酸和糖等干扰物^[19],这种混合型分散固相萃取吸附剂可以明显改善净化效果,因此,本试验选择 PSA、GCB 和 C18 混合物作为分散固相萃取吸附剂进行考察。当 PSA 使用量为 400 mg 时,净化效果良好,定性定量更加准确;低于 400 mg 时,净化不完全,干扰较为严重;大于 400 mg 时,其吸附农药的量会随之增加,影响农药的测定。当 C18 加入量为 400 mg 时,20 种农药的回收率较高;当加入量低于或高于 400 mg 时,回收率较低。加入 GCB 的量在 45 mg 为宜,脱色效果最佳。综合考虑,本试验采用 45 mg GCB, 400 mg C18 和 400 mg PSA 粉作为吸附剂。

2.5 灵敏度考察

由于枸杞样品中含有较多的糖类、油脂、色素等复杂杂质,可能对检测结果造成影响,鉴于此,分别采用 SIM 和 MRM 模式进行考察。以马拉硫磷、毒死蜱、对硫磷作为目标物,制备枸杞基质加标样品,分别进行 SIM 和 MRM 两种模式扫描,结果见图 3。

SIM 模式针对一级质谱而言,即只扫描一个特征离子,目标离子响应高,但基质噪音也大。而 MRM 模式针对二级质谱而言,Q1 和 Q3 分别采集一个特征离子,进一步降低噪音和基质干扰,信噪比会更高,定性更准确,尤其对于复杂基质、背景高的样品。通过图 3 的比较可知,SIM 模式下的色谱图背景噪音高,信号干扰大;MRM 模式采集谱图的背景噪音明显降低,S/N 升高。因此 MRM 模式较 SIM 模式灵敏度更高,定性更准确。

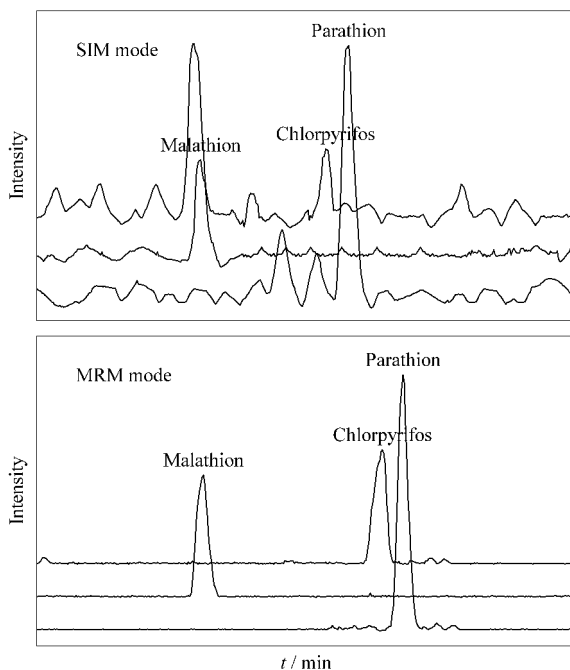


图 3 枸杞基质加标溶液(马拉硫磷、毒死蜱和对硫磷)在 SIM 和 MRM 模式下的色谱图
Fig. 3 Chromatograms of wolfberry matrix spiked with standard solutions of malathion, chlorpyrifos, and parathion in SIM mode and MRM mode

2.6 基质效应考察

基质效应是指色谱分离时共洗脱的物质改变了待测成分的离子化效应,所引起的信号的抑制或提高。基质效应影响大时会降低方法的灵敏度和准确性,给测定带来误差,本文通过配制标准工作曲线和基质匹配校正曲线,以峰面积为纵坐标,质量浓度为横坐标作图,以基质匹配校正曲线和标准曲线斜率的比值来考察化合物的基质效应。一般认为,基质

匹配校正曲线斜率与标准曲线斜率的比值在 85%~115% 之间不存在基质效应^[20-23]。图 4 表明,对于甲胺磷、甲拌磷、甲基毒死蜱、毒死蜱、三唑酮、三唑醇峰 2、氟硅唑、丙环唑、炔螨特、甲氰菊酯、双甲脒、哒螨灵、氯氰菊酯,其基质匹配校正曲线斜率为标准曲线斜率的 74.1%~111.8%,不存在基质效应;而对

于马拉硫磷、对硫磷、三唑醇峰 1、氟虫腈、氯氟氰菊酯峰、氰戊菊酯和苯醚甲环唑峰,基质匹配校正曲线斜率分别为标准曲线斜率的 118.6%~135.2%,存在明显的基质增强作用。综合考虑,本文采用基质匹配标准溶液校准方法进行准确定量分析。

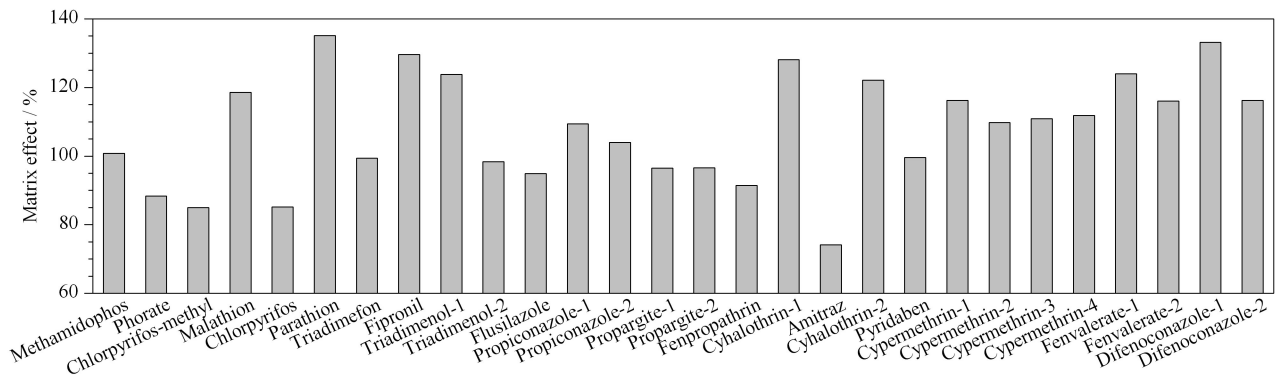


图 4 20 种农药在枸杞样品中的基质效应
Fig. 4 Matrix effects for the 20 pesticides in wolfberry

2.7 标准曲线与检出限

由于基质效应的存在,使用基质匹配标准样品进行定量分析。配制质量浓度水平分别为 5、10、25、50、100 和 500 μg/L 的 20 种农药溶液,建立 20 种农药在枸杞基质中的标准曲线。所有农药的线性良好,线性相关系数(R^2)均不小于 0.99,各农药的线性相关系数在 0.990~0.999 之间。

称取 20 份枸杞,分别在其中添加某一预期浓度点的标准品,按照 1.3 节步骤进行前处理,然后上机测试,保证每次均有响应信号,且 S/N 在 3 附近,那么该浓度即为此种农药的方法检出限。

线性方程、相关系数及检出限见表 2。检出限为 0.017~0.050 mg/kg,以检出限的 3 倍确定定量限。方法线性范围可以满足枸杞样品检测的需要。

2.8 方法精密度和回收率

设定添加水平为 1、2、10 倍 LOQ,分别称取 6 份枸杞试样,按照 1.3 节步骤进行试验,其回收率在 71.5%~109.7% 之间,测定结果的相对标准偏差在 1.94%~9.87% 之间,详见表 3。

2.9 方法应用

本方法具有快速、简便、可操作性强、准确度高和精密度好的优点,可应用于枸杞样品中多种农药残留的筛查。选取 20 个枸杞样本,应用本方法进行了分析测试,检测结果显示本地区枸杞中氯氟氰菊酯、哒螨灵、苯醚甲环唑和氯氰菊酯检出率分别为

表 2 20 种农药的线性方程、相关系数及检出限
Table 2 Linear equations, correlation coefficients (R^2), and LODs of the 20 pesticides

Analyte	Linear equation	R^2	LOD/(mg/kg)
Methamidophos	$Y=206.56X-2402.19$	0.998	0.033
Phorate	$Y=225.54X-3843.66$	0.997	0.017
Chlorpyrifos-methyl	$Y=271.31X-5102.89$	0.997	0.017
Malathion	$Y=250.32X-3817.24$	0.995	0.050
Chlorpyrifos	$Y=325.54X-6206.46$	0.997	0.017
Parathion	$Y=236.12X-11190.65$	0.997	0.050
Triadimefon	$Y=346.89X-7977.36$	0.996	0.033
Triadimenol	$Y=386.48X-8863.52$	0.996	0.033
Fipronil	$Y=117.08X-5008.88$	0.994	0.017
Flusilazole	$Y=257.40X-5167.70$	0.996	0.033
Propiconazole	$Y=260.48X-5489.65$	0.996	0.017
Propargite	$Y=1124.69X-6850.37$	0.999	0.033
Fenpropathrin	$Y=216.68X-4622.60$	0.996	0.017
Amitraz	$Y=252.83X-3464.89$	0.998	0.050
Cyhalothrin	$Y=168.63X-4730.71$	0.994	0.017
Pyridaben	$Y=1755.43X-37093.47$	0.996	0.017
Fenvalerate	$Y=433.29X-6799.17$	0.998	0.017
Es-fenvalerate	$Y=205.46X-2552.80$	0.999	0.017
Difenoconazole	$Y=558.22X-10983.21$	0.999	0.017
Cypermethrin	$Y=346.99X-10401.37$	0.990	0.017

Y : peak area; X : mass concentration, μg/L.

30%、25%、35%、30%,其中氯氟氰菊酯检出值达 1.759 mg/kg,以上 4 种农药风险系数较高。在今后枸杞种植过程中应严格控制农药种类及剂量使用,加强枸杞产品质量安全建设,以满足出口国家或地区残留限量的要求,从而保护消费者的身体健康。

表 3 20 种农药在枸杞中 3 个添加水平下的加标回收率及其相对标准偏差 (RSD) (n=6)

Table 3 Recoveries and RSDs of the 20 pesticides at three spiked levels in wolfberry (n=6)

Analyte	Recoveries (RSDs)/%		
	LOQ	2×LOQ	10×LOQ
Methamidophos	71.5 (3.77)	73.8 (4.84)	80.9 (3.06)
Phorate	77.5 (6.05)	79.4 (5.27)	81.6 (3.51)
Chlorpyrifos-methyl	92.3 (3.18)	94.7 (3.29)	99.7 (3.81)
Malathion	97.4 (2.48)	97.5 (2.87)	102.6 (2.83)
Chlorpyrifos	92.5 (2.24)	93.7 (1.94)	93.5 (2.39)
Parathion	73.2 (3.41)	75.4 (4.53)	78.0 (4.08)
Triadimefon	84.7 (3.61)	89.0 (3.12)	86.4 (3.01)
Triadimenol	83.2 (4.91)	84.3 (3.16)	87.4 (4.32)
Fipronil	99.4 (2.56)	102.4 (3.41)	105.8 (2.96)
Flusilazole	92.5 (2.84)	94.2 (4.61)	95.2 (2.15)
Propiconazole	82.9 (2.16)	86.4 (7.15)	87.8 (5.06)
Propargite	104.0 (4.65)	102.3 (4.92)	105.1 (5.40)
Fenpropathrin	95.6 (4.28)	101.8 (2.94)	107.8 (3.52)
Amitraz	71.6 (6.01)	72.4 (4.08)	73.8 (4.13)
Cyhalothrin	95.7 (2.95)	101.4 (3.92)	106.9 (5.10)
Pyridaben	71.9 (2.40)	73.2 (2.64)	73.9 (5.14)
Fenvalerate	106.2 (5.01)	110.8 (3.02)	109.7 (4.94)
Es-fenvalerate	106.8 (6.01)	105.2 (4.95)	104.2 (4.68)
Difenoconazole	91.0 (1.94)	94.5 (1.96)	96.6 (9.87)
Cypermethrin	104.1 (2.16)	103.4 (3.08)	107.1 (4.56)

3 结论

本文建立了 QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定枸杞中多种农药残留,前处理方法省时省力,操作简便,不易交叉污染,MRM 模式减少了基质对农药的定量、定性离子干扰,同时也提高了方法的灵敏度。该方法分离效果好、准确度高、重复性好,在实际工作中取得了令人满意的结果。

参考文献:

[1] Xu C Q, Liu S, Xu R, et al. Chinese Journal of Chinese Materia Medica, 2014, 39(11): 1979
徐常青,刘赛,徐荣,等. 中国中药杂志, 2014, 39(11): 1979

[2] Fan G H. Journal of Agriculture and Technology, 2018, 38(12): 8
樊桂红. 农业与技术, 2018, 38(12): 8

[3] Zhang Y, Gou J P, Cheng S H, et al. Acta Agriculturae Boreali-Occidentalis Sinica, 2005, 14(2): 84
张艳,苟金萍,程淑华,等. 西北农业学报, 2005, 14(2): 84

[4] Anastassiades M, Lehotay S J, Stajnbaher D, et al. J AOAC Int, 2003, 86(2): 412

[5] Ke C Y, Wu X F. Chinese Journal of Public Health, 2005, 21(5): 628

可成友,吴晓芳. 中国公共卫生, 2005, 21(5): 628

[6] Liu Y Q, Li Y S, Qiao B, et al. Agrochemicals, 2017, 56(10): 746
刘运清,李岩松,乔斌,等. 农药, 2017, 56(10): 746

[7] Wang H, Wang J. Chemical Industry Times, 2017, 31(4): 44
王虹,王军. 化工时刊, 2017, 31(4): 44

[8] Nie K, Zhao J Z. Journal of Jiangxi Agricultural University, 2016, 38(6): 1174
聂颀,赵建庄. 江西农业大学学报, 2016, 38(6): 1174

[9] Li J Z, Chu X G, Cai H X, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2006, 24(6): 585
李建中,储晓刚,蔡会霞,等. 色谱, 2006, 24(6): 585

[10] Zhang J Y, Deng H F, Li Y M, et al. Journal of Instrumental Analysis, 2017, 36(7): 849
张建莹,邓慧芬,李月梅,等. 分析测试学报, 2017, 36(7): 849

[11] Hamed A M, Moreno-Gonzalez D, Gamiz-Gracia L, et al. J Sep Sci, 2017, 40(2): 488

[12] Tong Z, Wu Y C, Liu Q Q, et al. Molecules, 2016, 21: 1652

[13] Yang H, Sun W H, Cao Z Y, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2016, 34(11): 1070
杨欢,孙伟华,曹赵云,等. 色谱, 2016, 34(11): 1070

[14] Dong H, Xian Y P, Xiao K J, et al. Food Chem, 2019, 274: 471

[15] Lin X Q, Lu C X, Luo X L, et al. Jiangsu Journal of Agricultural Science, 2016, 44(1): 285
林祥群,卢春霞,罗小玲,等. 江苏农业科学, 2016, 44(1): 285

[16] Cui L L, Yan M X, Piao X M, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(11): 1173
崔丽丽,闫梅霞,朴向民,等. 色谱, 2018, 36(11): 1173

[17] Rong J F, Wei H, Li Y J, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2016, 34(2): 194
荣杰峰,韦航,李亦军,等. 色谱, 2016, 34(2): 194

[18] Gan J N, Cheng X M, Mo X J, et al. Journal of instrumental Analysis, 2016, 35(12): 1528
甘静妮,程雪梅,莫晓君,等. 分析测试学报, 2016, 35(12): 1528

[19] Özün G, Sule D, Güzin A. Microchem J, 2019, 144(1): 124

[20] Xu J, Chen J, Wang L, et al. Journal of Instrumental Analysis, 2013, 32(3): 293
徐娟,陈捷,王岚,等. 分析测试学报, 2013, 32(3): 293

[21] Yi S G, Hou X, Han M, et al. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2012, 25(2): 537
易盛国,侯雪,韩梅,等. 西南农业学报, 2012, 25(2): 537

[22] Liu Z C, Yang F, Yu K J, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30(12): 1253
刘正才,杨方,余孔捷,等. 色谱, 2012, 30(12): 1253

[23] Julie A H, Mark D S, Martin G, et al. Rapid Comm Mass Sp, 2004, 18(2): 775