



doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2018.10.015

# 超高效液相色谱-串联质谱法测定莲藕、莲叶、 莲子、田泥与田水中12种农药残留

张新忠<sup>1,2\*</sup>, 陈宗懋<sup>1,2</sup>, 赵梅勤<sup>3</sup>, 姚月凤<sup>1,4</sup>,  
绳慧珊<sup>1,5</sup>, 王新茹<sup>1</sup>, 周利<sup>1,2</sup>, 罗逢健<sup>1,2\*</sup>

(1. 中国农业科学院茶叶研究所 农产品质量安全研究中心, 浙江 杭州 310008; 2. 农业部茶叶产品质量安全风险评估实验室, 浙江 杭州 310008; 3. 浙江天丰生物科学有限公司, 浙江 金华 321025;  
4. 山东农业大学 农学院, 山东 泰安 271018; 5. 天津农学院 园艺园林学院, 天津 300384)

**摘要:**建立了莲藕、莲叶、莲子肉、莲子壳、田泥和田水中12种农药残留的分析方法。固体样品采用乙腈-水混合提取, 氯化钠盐析后离心, 分取乙腈提取液过 PestiCarb 固相萃取柱净化洗脱, 水样采用 C<sub>18</sub> 固相萃取柱直接富集净化洗脱, 洗脱液浓缩定容后经超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)基质外标法定量, 并对12种农药的质谱裂解、基质效应进行了探讨。12种农药在0.005(0.010)~2.500 mg/L 范围内均呈线性关系, 相关系数( $r^2$ )大于0.97; 在低、中、高加标浓度下, 莲叶、莲藕、莲子肉和莲子壳中12种化合物的平均加标回收率(A. R.)为75.6%~116%, 相对标准偏差(RSD)为1.3%~25.1%; 田泥中除咪鲜胺之外, 其余化合物的A. R.为64.6%~104%, RSD为0.9%~9.5%; 田水中除噻虫胺在低浓度、咪鲜胺和茚虫威在中、高加标浓度下的A. R.<70%外, 其余化合物的A. R.为71.2%~101%, RSD为0.9%~16.9%。除田水中噻虫胺外, 其余方法定量下限均不大于0.01 mg/kg和0.1 μg/L。采用该法进行了莲藕田撒施10%异噁草松·异丙甲草胺·扑草净颗粒剂后的最终残留试验, 结果表明:以有效成分剂量630 g a. i./ha和945 g a. i./ha施用1次后, 异噁草松和异丙甲草胺在莲藕、莲子和莲叶中均无残留, 扑草净在莲藕、莲子壳、莲子肉和莲叶样品中的残留量分别不超过0.022、0.166、0.012、0.181 mg/kg。

**关键词:**农药多残留分析; 超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS); 莲藕; 莲子

中图分类号: O657.7; F767.2 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2018)10-1221-09

## Simultaneous Determination of 12 Pesticides in Root, Leaf and Seed of Lotus, Mud and Field Water by Ultrahigh Performance Liquid Chromatography - Tandem Mass Spectrometry

ZHANG Xin-zhong<sup>1,2\*</sup>, CHEN Zong-mao<sup>1,2</sup>, ZHAO Mei-qin<sup>3</sup>, YAO Yue-feng<sup>1,4</sup>, SHENG Hui-shan<sup>1,5</sup>,  
WANG Xin-ru<sup>1</sup>, ZHOU Li<sup>1,2</sup>, LUO Feng-jian<sup>1,2\*</sup>

(1. Research Center of Quality Safety for Agricultural Products, Tea Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310008, China; 2. Tea Product Quality and Safety Risk Assessment Laboratory, Ministry of Agriculture, Hangzhou 310008, China; 3. Zhejiang Tianfeng Biological Science Co. Ltd, Jinhua 321025, China;  
4. College of Agronomy, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China; 5. College of Horticulture and Landscape, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China)

**Abstract:** A sensitive and convenient method was established for the analysis of twelve kinds of pesticide in root, leaf, seed meat and seed shell of lotus, mud and field water by ultrahigh performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry (UPLC - MS/MS). The solid samples were extracted with acetonitrile/water, then salted out with sodium chloride and following by a centrifugal separation, finally purified and eluted with a PestiCarb - SPE column. The water samples were sim-

收稿日期: 2018-03-20; 修回日期: 2018-05-15

基金项目: 农业部标准制定和农药残留登记试验项目(2015H012); 国家自然科学基金资助项目(31772077)

\* 通讯作者: 罗逢健, 副研究员, 研究方向: 农药残留分析与风险评估, E-mail: lfj@tricaas.com

张新忠, 博士, 副研究员, 研究方向: 农药残留分析与风险评估, E-mail: zxz.1982@163.com

ply enriched, cleaned up and eluted with a BondElut C<sub>18</sub> - SPE column. The eluted fractions were analyzed by UPLC - MS/MS, and quantified by the matrix external standard method. The mass fragmentation pathway and matrix effect of twelve pesticides were also investigated. The calibration curves for the target compounds were linear in the concentration range of 0.005 (0.010) - 2.500 mg/L, with their correlation coefficients ( $r^2$ ) more than 0.97. The average recoveries (A. R. ) for twelve pesticides at high, middle and low spiked levels in lotus leaf, root, seed and seed shell were between 75.6% and 116%, with relative standard deviations (RSDs) of 1.3% - 25.1%, while the A. R. for other eleven pesticides except prochloraz in mud were 64.6% - 104% with RSDs of 0.9% - 9.5%; Besides, the A. R. for the analytes in field water ranged from 71.2% to 101% with RSDs of 0.9% - 16.9%, except that the A. R. for clothianidin at low level, prochloraz and indoxacarb at middle and low levels were less than 70%. The limits of quantitation (LOQs) of this method were not more than 0.01 mg/kg and 0.1  $\mu$ g/L, except clothianidin. After 10% clomazone - metolachlor - prometryne granules were spread into the lotus root fields by dosages of 630 g a. i. /ha and 945 g a. i. /ha in one time, final residue test was investigated by this method. Results showed that there were no clomazone and metolachlor residues in lotus root, lotus seed and lotus leaf samples, and the residual amounts of prometryne were not more than 0.022, 0.166, 0.012 and 0.181 mg/kg in the lotus root, lotus seed shell, lotus seed meat and lotus leaf samples, respectively.

**Key words:** multi-pesticide residue analysis; ultrahigh performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry (UPLC - MS/MS); lotus root; lotus seed

莲藕种质资源丰富,兼具食用性和药用性,营养丰富,含有大量利于人体健康的营养成分,因特殊的风味和保健功能而广受国内外消费者欢迎。随着种植业结构调整,莲藕栽培已成为我国一些地区的特色农业<sup>[1]</sup>。近年来,干莲叶作为一种特色茶——莲叶茶在市场上也有销售。喷施除草剂等农药可防治莲藕田病虫害,降低人工成本,提高莲藕种植的经济效益,但也可能导致莲藕及莲叶、莲子中的农药残留;另外,整个现代农业体系中农药的使用、环境的恶化导致莲藕的生长环境发生变化,田水、田泥中残留的化学农药,也可能会传递富集到莲藕及莲叶中,导致莲藕及莲叶、莲子中的农药残留,影响莲藕及莲叶、莲子质量安全。

目前我国食品中农药最大残留限量 (MRLs) 标准 GB 2763 - 2016<sup>[2]</sup> 中将莲藕归于水生蔬菜类,涉及的农药残留限量标准有 44 项, MRL 值从 0.01 mg/kg 到 1 mg/kg, 大多数为有机磷类农药 (如: 倍硫磷 0.05 mg/kg、苯线磷 0.02 mg/kg、敌百虫 0.2 mg/kg, 等 27 种)、有机氯类农药 (艾氏剂 0.05 mg/kg、滴滴涕 0.05 mg/kg、狄氏剂 0.05 mg/kg, 等 9 种)、氨基甲酸酯类农药 (甲萘威 1 mg/kg、克百威 0.02 mg/kg、灭多威 0.2 mg/kg 和涕灭威 0.03 mg/kg) 以及杀虫脒 (0.01 mg/kg)、百草枯 (0.05 mg/kg)、氟虫腈 (0.02 mg/kg) 和氯菊酯 (1 mg/kg)。上述 44 种农药很多在我国并未生产使用或已禁止或限制生产使用, 很难反映现有水生蔬菜上农药使用的发展趋势变化。根据农药信息网和农业部农药检定所的农药登记信息查询, 我国登记允许在莲藕等水生蔬菜上使用的有丙环唑、咪鲜胺、啞菌酯、多菌灵、吡蚜酮、吡虫啉、阿维菌素、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、噻嗪酮、啉虫脒、吡啶磷隆、丙草胺、异噁草松、异丙甲草胺和扑草净 15 种农药有效成分。而在日本肯定列表中未给出莲藕等水生蔬菜的限量标准, 按照一律标准 0.01 mg/kg 执行, 欧盟亦未明确给出莲藕等水生蔬菜的限量, 一般按照根茎类蔬菜限量标准执行。随着日本肯定列表、欧盟农药残留限量标准<sup>[3]</sup>的逐步增加实施, 其对我国农产品的出口检测要求更高, 因此加强其中农药残留量检测变得尤为重要, 开展莲藕及产品农药残留检测方法研究, 对确保食用安全和制定相关农药残留限量标准具有十分重要的意义。

莲藕、莲子和莲叶属于区域性特色小宗农产品, 特殊性强, 国内外目前对其中农药等污染物残留研究较少, 仅有少量文献报道<sup>[4-9]</sup>。如王赞莘等<sup>[4]</sup>利用固相萃取 (SPE) 柱净化, 高效液相色谱法 (HPLC) 测定了水生蔬菜中 22 种杀虫剂、杀菌剂农药残留; 喻磊<sup>[5]</sup>利用固相微萃取结合气相色谱电子捕获检测器法 (GC/ECD)、气相色谱质谱法 (GC - MS) 和 HPLC 分析了莲藕、荸荠和茭白中的农药残留; Miao 等<sup>[6-7]</sup>对比了 QuEChERS 提取净化和 SPE 柱净化, 建立了 GC/ECD 和 GC - MS 分析莲子中 36

种有机氯类、拟除虫菊酯类农药残留的分析方法;戴守辉等<sup>[8-9]</sup>利用加速溶剂萃取,手性气相色谱-质谱法研究了莲藕中多氯联苯手性对映体的选择性富集行为;沈迎春等<sup>[1]</sup>研究了噁菌酯、多菌灵和丙环唑对莲藕叶斑病的防治效果和残留试验。

超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)能够缩短仪器分析时间、定性定量准确,近年来在残留分析领域得到快速发展。本研究根据田间农药施用的变化选择了12种农药,既包括可用于莲藕田的除草剂(扑草净、异噁草松、异丙甲草胺、丙草胺、苄嘧磺隆和吡嘧磺隆),又有可用于防除病虫害的杀虫剂(茚虫威、噻虫嗪和噻虫胺)和杀菌剂(戊菌唑、丙环唑、咪鲜胺)。有些农药虽未在水生蔬菜上登记,但在水稻等大田作物上有登记并广泛使用。样品采用乙腈-水溶剂提取,石墨化碳SPE柱净化莲藕、莲叶和莲子等,C<sub>18</sub>-SPE柱富集净化田水样,基质外标法定量,建立了莲藕、莲叶、莲子肉、莲子壳、田泥和田水样中上述12种残留同时分析的UPLC-MS/MS方法。该方法灵敏度高、重现性好,定量下限、回收率、精密度的均满足残留分析<sup>[10]</sup>和国内外MRLs要求<sup>[2-3]</sup>,并成功用于实际田间样品残留量的测定,对其它农产品中农药残留测定亦具有一定参考意义。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪,UPLC-Quattro Premier XE配有电喷雾电离(ESI)源和MassLynx 4.1工作站(美国Waters公司);高速离心机(德国Sigma公司);电子分析天平(0.0001 g和0.01 g,瑞士Mettler-Toledo公司);R-210旋转蒸发器(瑞士Buchi公司);KQ-250DB型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);T-18高速均质匀浆器(德国IKA公司);DFT-200手提式高速万能粉碎机(温岭市林大机械有限公司);Vortex Genie2型涡旋振荡器(美国Scientific Industries);MZ 2C型真空抽气泵(德国Vaccubrand公司);6位玻璃大体积负压固相萃取装置、50 mL离心管、0.22 μm Filter Unit滤膜(天津博纳艾杰尔科技有限公司)。

乙腈、甲醇(色谱纯,Honeywell Burdick & Jackson,韩国SK Chemicals);无水硫酸钠、氯化钠(分析纯,上海试剂四赫维化工有限公司);乙酸铵、甲酸(色谱纯,德国CNW公司);纯净水(杭州娃哈哈有限公司);BondElut C<sub>18</sub>-SPE柱(500 mg/6 mL,美国Agilent公司);PestiCarb-SPE柱(500 mg/6 mL,天津博纳艾杰尔科技有限公司)。

10 mmol/L乙酸铵溶液:称取0.78 g乙酸铵,加入纯净水并定容至1 000 mL,溶解超声脱气,现配现用。

0.1%甲酸乙腈溶液:准确吸取1.0 mL甲酸,加入乙腈并定容至1 000 mL,混匀超声脱气,现配现用。

扑草净、异噁草松、异丙甲草胺、茚虫威、噻虫嗪、噻虫胺、戊菌唑、丙草胺、苄嘧磺隆、吡嘧磺隆、丙环唑和咪鲜胺标准品(含量均>97%,德国Dr. Ehrenstorfer公司)。

空白莲藕、莲叶、新鲜莲子(剥壳得到莲子肉、莲子壳)、田泥和田水均采自湖南张家界种植基地。莲藕切成1 cm以下小段,再切碎,用高速万能粉碎机打碎;莲叶先切成1 cm×1 cm左右小块,再用高速万能粉碎机打碎;新鲜莲子剥壳成莲子肉、莲子壳,再分别用高速万能粉碎机打碎;田泥去石块和植物根茎,晾干压碎过20目筛;田水用滤纸过滤掉固体颗粒;上述样品制备好均存放于-20℃冰箱中备用。

### 1.2 色谱-质谱条件

色谱柱:Acquity UPLC BEH C<sub>18</sub>柱(50 mm×2.1 mm×1.8 μm);柱温:40℃;进样量:5 μL;样品盘温度:8℃;流量:0.25 mL/min;流动相:0.1%甲酸乙腈(A)和10 mmol/L乙酸铵溶液(B);梯度程序洗脱:0~1.0 min,15%~40% A;1.0~5.2 min,40%~90% A;5.2~5.3 min,90%~100% A,保持1.3 min;6.6~6.8 min,100%~15% A,平衡保持1.2 min。

电喷雾正电离-多反应监测扫描模式(ESI<sup>+</sup>-MRM);电喷雾电压:3.0 kV;离子源温度:120℃;脱溶剂气温度:350℃;锥孔反吹气:N<sub>2</sub>,50 L/h;脱溶剂气:N<sub>2</sub>,650 L/h;碰撞气:Ar,0.35 mL/min;倍增电压:650 V;二级质谱母离子驻留时间:20 ms;其他参数见表1。

表1 12种农药的ESI<sup>+</sup>-MS/MS测定条件及相关信息Table 1 ESI<sup>+</sup>-MS/MS conditions for the residue determination and related information of twelve pesticides

No.	Pesticide	Molecular formula	Retention	Scan figment	Parent ion	Daughter ions	Cone voltage	Collision
			time/min	t/min	m/z	m/z(%)		
1	Thiamethoxam(噻虫嗪)	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S	1.29	0.6~1.8	292	211*(100),181(35)	20	12, 18
2	Clothianidin(噻虫胺)	C <sub>6</sub> HClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S	1.46	0.7~1.9	250	169*(100),132(55)	15	15, 20
3	Bensulfuron methyl(苄嘧磺隆)	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> S	2.62	2.3~3.0	411	149*(100),182(55)	30	25, 20
4	Clomazone(异噁草松)	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.77	2.4~3.3	240	124.9*(100),88.9(15)	30	22, 38
5	Pyrazosulfuron-ethyl(吡嘧磺隆)	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> S	2.81	2.4~3.2	415	182*(100),139(20)	25	20, 40
6	Prometryne(扑草净)	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> S	3.24	2.8~3.7	242.1	158*(100),200(65)	40	18, 25
7	Penconazol(戊菌唑)	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	3.50	3.0~4.0	284.1	70*(100),159(80)	30	15, 30
8	Metolachlor(异丙甲草胺)	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>2</sub>	3.56	3.2~4.0	284.1	252*(100),176(45)	30	15, 25
9	Propiconazole(丙环唑)	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	3.65	3.3~4.0	342.1	159*(100),69.1(60)	35	32, 22
10	Prochloraz(咪鲜胺)	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	3.65	3.2~4.1	376	308*(100),266(70)	10	10, 20
11	Indoxacarb(虫虫威)	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	4.39	4.0~4.8	528	150*(100),249(100)	25	32, 20
12	Pretilachlor(丙草胺)	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> ClNO <sub>2</sub>	4.44	4.0~4.9	312.1	252*(100),176(30)	25	18, 28

\* quantitative daughter ions(ion ratio)

### 1.3 样品处理

**1.3.1 莲藕、莲叶、莲子肉、莲子壳及田泥** 称取磨碎后的莲藕、莲叶、莲子肉、莲子壳或田泥(其中莲叶、莲子壳、莲子肉为5.00 g, 莲藕、田泥为10.00 g), 置于50 mL塑料离心管中, 加10 mL水涡旋混匀, 放置30 min, 再准确加入20 mL乙腈涡旋浸泡过夜, 于17 400 r/min均质2 min, 涡旋, 加2.5 g NaCl 涡旋振荡混匀后, 超声提取10 min, 5 000 r/min离心5 min, 准确分取上层乙腈层10 mL至鸡心瓶, 45 °C下旋转蒸发浓缩近干, 加2 mL乙腈超声溶解, 上样至500 mg/6 mL PestiCarb-SPE柱, 弃去流出液, 再加20 mL乙腈-苯(3:1, 体积比)洗脱, 合并接收流出液至50 mL鸡心瓶, 45 °C下旋转蒸发浓缩近干, 室温下N<sub>2</sub>吹干, 加1.0 mL乙腈-水(1:1, 体积比)超声溶解后, 过0.22 μm滤膜至进样瓶, UPLC-MS/MS进样5 μL, 基质外标法定量测定。

**1.3.2 田水** 量取50 mL田水样, 上样至依次经5 mL乙腈、5 mL水活化的500 mg/6 mL BondElut C<sub>18</sub>-SPE柱上, 5 mL水淋洗, 10 mL乙腈洗脱, 接收流出液至50 mL鸡心瓶, 45 °C下旋转蒸发浓缩近干, 室温下用N<sub>2</sub>吹干, 加1.0 mL乙腈-水(1:1)超声溶解, 过0.22 μm滤膜至进样瓶, UPLC-MS/MS进样5 μL, 基质外标法定量测定。

### 1.4 标准溶液配制与标准曲线

分别称取0.010 0 g标准品, 用乙腈溶解至50 mL容量瓶并定容, 配制成200 mg/L的标准储备液, -18 °C下避光保存。将12种单标储备液, 用乙腈稀释混合配制成20 mg/L的中间标准溶液, 然后用乙腈-水(1:1)稀释成2.50、1.0、0.50、0.25、0.10、0.05、0.025、0.010、0.005 mg/L系列混合标准工作溶液, 同时用经“1.3”方法得到的空白样品(莲藕、莲叶、莲子肉、莲子壳、田泥和田水)基质配制相应浓度的基质标准溶液, 采用UPLC-MS/MS进样5 μL测定, 每个样品进样3次, 以12种农药的质量浓度为横坐标(X), 3次进样提取离子对峰面积的平均值为纵坐标(Y), 进行曲线拟合, 并计算基质效应结果。

### 1.5 回收率与相对标准偏差

称取经“1.2”和“1.3”方法处理测定不含所测12种农药残留的空白样品, 分别对应添加0.05 mg/L(低)、0.50 mg/L(中)和5.0 mg/L(高)质量浓度的混合标准溶液1.00 mL(相当于莲叶、莲子壳、莲子肉添加0.01、0.10、1.0 mg/kg; 莲藕、田泥添加0.005、0.05、0.50 mg/kg), 田水中添加水平为0.1 μg/L(低)、1.0 μg/L(中)、10.0 μg/L(高a)和100 μg/L(高b), 所有加标样品涡旋混匀后放置2 h, 以更接近于实际样品, 然后按照“1.3”样品处理方法进行提取净化, 每个加标水平重复6次; 同时用提取净化后获得的空白样品基质溶液, 配制相应浓度的基质标准溶液, 基质标准外标法进行测定, 计算加标回收率、相对标准偏差及方法定量下限。

### 1.6 实际样品测定

在湖南张家界、浙江金华两地莲藕田, 莲藕苗约20 cm高时, 将10%异噁草松·异丙甲草胺·扑草净颗粒剂以有效成分剂量630 g a. i./ha(其中异噁草松151.2 g a. i./ha, 异丙甲草胺69.3 g a. i./ha, 扑草净409.5 g a. i./ha, 即制剂用药量420 g/亩)和945 g a. i./ha(其中异噁草松226.8 g a. i./ha, 异

丙甲草胺 103.95 g a. i./ha, 扑草净 614.25 g a. i./ha, 即制剂用药量 630 g/亩) 撒施 1 次, 按照 NY/T 788-2004 “农药残留试验准则” 要求进行最终残留试验, 在莲藕、莲子成熟时, 以 12 点法随机采集莲藕、莲子(剥壳得莲子壳和莲子肉)、莲叶样品, 按照“1.1”制成样品待测, 采用“1.2”和“1.3”方法测定样品中的农药残留量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱-质谱条件优化与裂解分析

本研究利用 BEH C<sub>18</sub> 柱进行分离分析, 对比了甲醇、乙腈以及加甲酸作为流动相 A, 纯水、乙酸铵水溶液、甲酸铵水溶液等作为流动相 B 的效果。结果表明流动相中加入甲酸或铵盐, 有助于提高化合物的离子化响应, 对于茚虫威等化合物, 流动相中加入铵盐比纯水和甲酸更有助于抑制 [M + Na]<sup>+</sup> 生成, 从而有利于获得二级质谱分析时所需的母离子 [M + H]<sup>+</sup>, 提高二级质谱响应<sup>[11]</sup>; 乙腈比甲醇洗脱能力强, 柱压低更适合快速分析, 同时因样品进样溶剂为乙腈-水, 乙腈作为流动相时的色谱峰形优于甲醇。实验对比了不同锥孔电压(10、20、30、40、50 V)下, 12 种化合物准分子离子峰的色谱峰面积, 结果表明大部分化合物的响应最大值在 20 V 或 30 V 条件下。选择的最佳锥孔电压见表 1。

戊菌唑(*m/z* 284.07) 和异丙甲草胺(*m/z* 284.14) 的分子量接近, 在低分辨率的四极杆质量分析器中无法完全通过准分子离子峰 [M + H]<sup>+</sup> 质荷比分离定性, 而且二者的色谱保留时间一致, 依靠保留时间亦无法定性, 选择 [M + H]<sup>+</sup> 离子 *m/z* 284.1 进行二级质谱裂解分析, 以 5 V 为间隔, 从 5 V 到 50 V 不断增加二级碰撞能量, 研究戊菌唑和异丙甲草胺在 10、20、30、40、50 V 碰撞能量下的二级质谱图。通过质谱裂解首次发现戊菌唑 [M + H]<sup>+</sup> *m/z* 284.1 在二级碰撞裂解下, 生成子离子 *m/z* 173、*m/z* 159、*m/z* 123、*m/z* 89 和 *m/z* 70, 推测碎片裂解途径见图 1A; 异丙甲草胺 [M + H]<sup>+</sup> *m/z* 284.1 在二级碰撞裂解下, 生成子离子 *m/z* 252、*m/z* 176、*m/z* 145、*m/z* 134、*m/z* 133、*m/z* 132、*m/z* 119、*m/z* 91 和 *m/z* 77, 推测碎片裂解途径见图 1B。由此可见, 戊菌唑和异丙甲草胺虽然母离子一致, 但由于化合物结构不同, 二级质谱裂解途径不同, 子离子碎片存在差别, 最终可根据子离子不同, 选择不同的母离子-子离子对对两者进行定性定量区分。

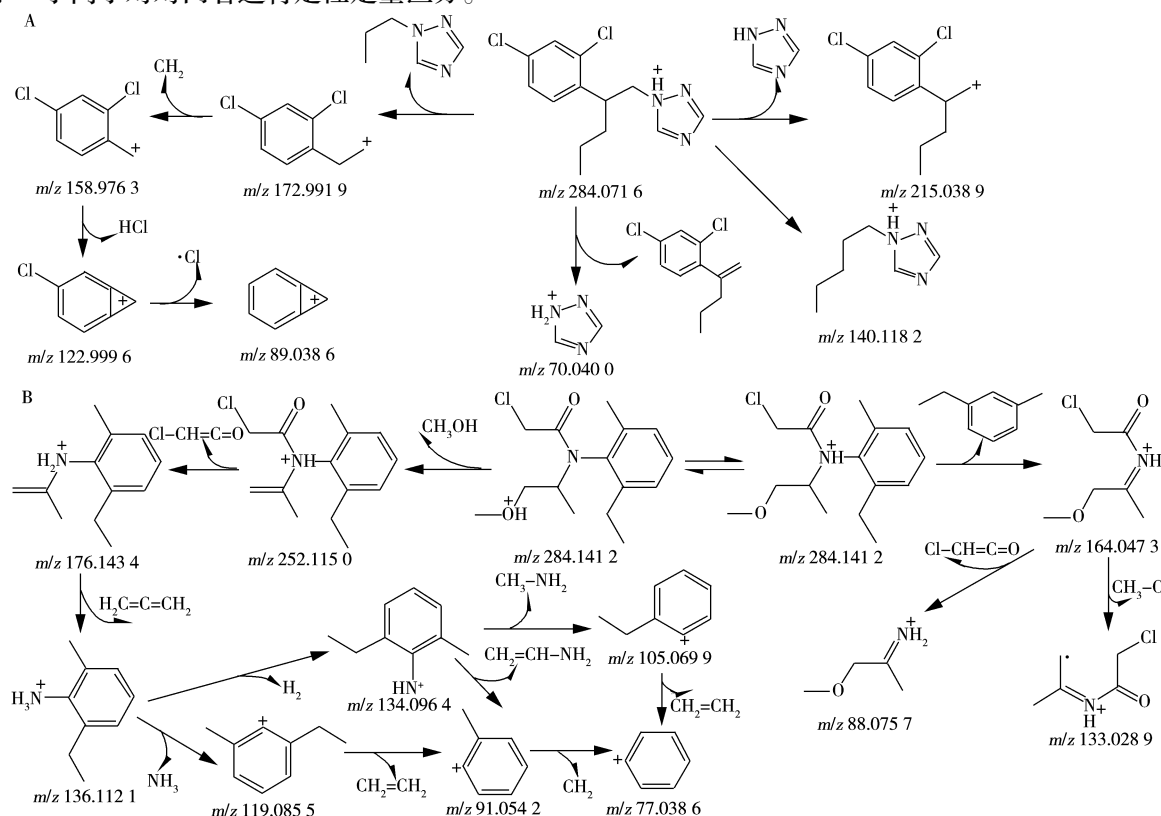


图 1 戊菌唑(A) 和异丙甲草胺(B) 准分子离子峰的二级质谱裂解途径

Fig. 1 ESI<sup>+</sup> - MS/MS fragmentation pathways of penconazole(A) and metolachlor(B) quasi-molecular ion peaks

最终优化后 12 种农药的二级质谱分析条件见表 1, 以不同的母离子 - 子离子对提取峰面积进行定量。

## 2.2 样品前处理条件的优化

莲叶、莲子壳所含叶绿素较多, 莲藕、莲子肉所含淀粉较多, 田泥沉积物较多, 且本文所选农药涉及种类多、水溶解度和极性跨度大。12 种农药均易溶于乙腈、丙酮等有机溶剂, 采用乙腈提取能有效降低淀粉、蛋白向提取液中迁移, 而对于色素类杂质, 石墨化炭黑填料是最有效的净化手段。因此本文最终采用乙腈与水混合提取, 加入氯化钠盐析离心后, 取乙腈层经 PestiCarb - SPE 柱净化, 采用乙腈 - 苯(3 : 1)洗脱, 每 2 mL 分段接收, 洗脱溶剂中苯的引入, 有助于降低石墨化炭黑对含苯环结构农药的吸附, 2 mL 乙腈上样时, 12 种化合物均未流出。图 2 给出了不同体积乙腈 - 苯(3 : 1)洗脱时 12 种农药在 PestiCarb - SPE 柱上的回收率, 结果表明除苄嘧磺隆在 4 ~ 14 mL、吡嘧磺隆在 2 ~ 8 mL、戊菌唑在 0 ~ 8 mL 和咪鲜胺在 2 ~ 16 mL 流出之外, 其余 8 种化合物均在 0 ~ 4 mL 流出。为保证回收率, 同时考虑到基质引入后的影响, 最终对莲叶、莲藕、莲子肉、莲子壳和田泥样品, 采取 PestiCarb - SPE 柱净化, 2 mL 乙腈溶解上样, 20 mL 乙腈 - 苯(3 : 1)洗脱接收。

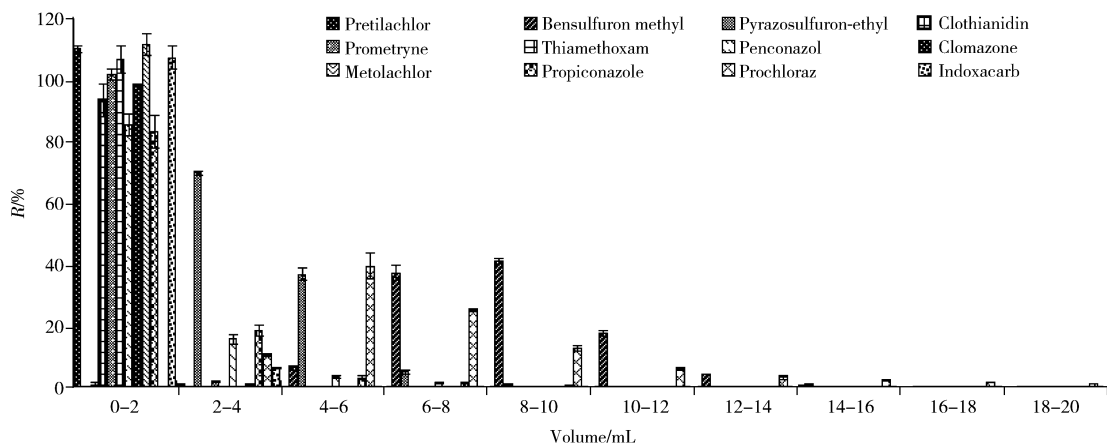


图 2 乙腈 - 苯(3 : 1)不同体积下洗脱 PestiCarb - SPE 柱上 12 种农药的回收率

Fig. 2 Elution recoveries of twelve pesticides in PestiCarb - SPE column by different volumes of acetonitrile - benzene(3 : 1)

根据前期研究结果<sup>[11]</sup>, 本实验选择 500 mg/6 mL BondElut C<sub>18</sub> - SPE 柱上样萃取富集 50 mL 田水, 5 mL 水淋洗, 依次用 5 mL 不同比例的水 - 乙腈洗脱待测化合物。结果表明上样和水淋洗阶段 12 种化合物均未流出损失, 随后苄嘧磺隆、吡嘧磺隆、噻虫胺和噻虫嗪集中在水 - 乙腈(9 : 1)到水 - 乙腈(7 : 3)洗脱时流出, 扑草净、异噁草松、异丙甲草胺、茚虫威、戊菌唑、丙草胺、丙环唑和咪鲜胺在水 - 乙腈(6 : 4)到水 - 乙腈(3 : 7)洗脱时流出。为保证所有化合物均有较好的富集回收率, 同时便于后续浓缩, 最终选择 BondElut C<sub>18</sub> - SPE 柱富集净化 50 mL 田水, 5 mL 水清洗, 10 mL 乙腈洗脱接收。

## 2.3 线性关系、仪器定量下限与基质效应

在“1.2”条件下进样 5  $\mu$ L 测定溶剂标准溶液和基质标准溶液样品, 每个浓度重复进样 3 次, 标准溶液的配制及标准曲线的考察步骤见“1.4”。实验结果表明, 在 0.005 ~ 2.500 mg/L(噻虫胺为 0.010 ~ 2.500 mg/L)范围内, 可获得 12 种农药的溶剂标准曲线、基质标准曲线和相关系数(见表 2), 相关系数( $r^2$ )均大于 0.97, 以标准曲线最低浓度( $S/N > 10$ )为仪器定量下限, 可得除噻虫胺的仪器定量下限为 0.01 mg/L 外, 其余农药均为 0.005 mg/L。

以 12 种农药在不同基质中的线性方程斜率与在乙腈 - 水溶剂中线性方程斜率的比值考察基质效应(ME), 结果见表 2。在莲叶( $0.15 \leq MEs \leq 0.71$ )、莲子壳( $0.41 \leq MEs \leq 1.26$ )中基质减弱效应表现较强, 在莲藕( $0.39 \leq MEs \leq 1.08$ )、莲子肉( $0.34 \leq MEs \leq 1.04$ )中基质减弱效应较小, 尤其是色谱中较早流出的化合物, 如噻虫嗪( $0.15 \leq MEs \leq 0.49$ )、噻虫胺( $0.34 \leq MEs \leq 0.58$ ); 相对而言, 田泥( $0.95 \leq MEs \leq 1.44$ )、田水( $0.81 \leq MEs \leq 2.17$ )中未表现出基质效应或存在一定的基质增强效应。因此最终采用相应基质标准溶液进行定量分析。

表 2 不同样品中 12 种农药的相关系数、基质效应、平均回收率及相对标准偏差  
Table 2 Correlation coefficients( $r^2$ ), matrix effects(MEs), average recoveries(A. R.) and RSDs for twelve pesticides in different matrices

Pesticide No.	Sample matrix	$r^2$	MEs	A. R. /% *			RSD/%		
				Low	Middle	High	Low	Middle	High
1	Solvent	0.993 3							
	Lotus leaf	0.999 7	0.15	102 ± 8.0	98.9 ± 9.2	116 ± 5.4	7.8	9.3	4.6
	Lotus root	0.996 9	0.49	106 ± 19.4	93.4 ± 9.0	100 ± 10.8	18.2	9.7	10.8
	Lotus seed meat	0.999 3	0.35	99.4 ± 6.1	97.3 ± 7.2	98.5 ± 3.3	6.1	7.4	3.4
	Lotus seed shell	0.998 1	0.41	86.4 ± 2.8	84.3 ± 3.3	79.2 ± 3.5	3.2	3.9	4.5
	Mud	0.999 6	0.95	86.0 ± 2.4	100 ± 2.2	99.8 ± 2.7	2.8	2.2	2.7
	Field water	0.998 5	0.81	86.1 ± 7.5	83.8 ± 2.3	86.4 ± 1.0 <sup>a</sup> , 82.9 ± 3.1 <sup>b</sup>	8.7	2.7	1.2 <sup>a</sup> , 3.8 <sup>b</sup>
2	Solvent	0.999 3							
	Lotus leaf	1.000 0	0.48	112 ± 6.3	93.2 ± 4.6	94.3 ± 4.7	5.6	5.0	5.0
	Lotus root	0.999 5	0.39	108 ± 27.0	101 ± 6.7	111 ± 10.6	25.1	6.7	9.5
	Lotus seed meat	0.998 8	0.34	85.5 ± 4.3	100 ± 4.1	104 ± 1.9	5.0	4.1	1.9
	Lotus seed shell	0.999 1	0.58	91.6 ± 3.9	90.5 ± 3.8	86.4 ± 4.3	4.3	4.1	5.0
	Mud	1.000 0	1.23	79.4 ± 5.4	88.1 ± 4.1	93.8 ± 3.5	6.8	4.7	3.8
	Field water	0.997 8	0.96	-	96.5 ± 4.8	101 ± 2.7 <sup>a</sup> , 94.0 ± 3.0 <sup>b</sup>	-	5.0	2.7 <sup>a</sup> , 3.2 <sup>b</sup>
3	Solvent	0.999 1							
	Lotus leaf	0.998 0	0.68	102 ± 4.5	94.8 ± 1.4	91.3 ± 2.2	4.4	1.5	2.4
	Lotus root	0.986 2	1.08	103 ± 12.7	105 ± 13.3	87.8 ± 12.7	12.3	12.6	14.5
	Lotus seed meat	0.994 5	0.97	103 ± 4.6	96.1 ± 1.2	97.2 ± 3.6	4.5	1.3	3.7
	Lotus seed shell	0.990 8	1.26	79.5 ± 2.7	81.3 ± 2.6	87.6 ± 1.8	3.4	3.1	2.0
	Mud	0.998 7	1.32	82.0 ± 2.1	90.0 ± 3.5	96.1 ± 2.4	2.6	3.9	2.5
	Field water	0.991 8	1.02	87.9 ± 5.5	99.7 ± 4.0	98.3 ± 3.3 <sup>a</sup> , 99.0 ± 1.5 <sup>b</sup>	6.2	4.0	3.4 <sup>a</sup> , 1.5 <sup>b</sup>
4	Solvent	0.986 9							
	Lotus leaf	0.997 7	0.28	99.7 ± 6.8	95.6 ± 7.1	104 ± 8.1	6.9	7.4	7.8
	Lotus root	0.995 8	0.97	96.7 ± 10.7	93.6 ± 4.1	93.9 ± 8.7	11.0	4.4	9.3
	Lotus seed meat	0.996 8	0.88	93.7 ± 5.1	100 ± 2.6	103 ± 2.8	5.4	2.5	2.8
	Lotus seed shell	0.995 8	0.70	87.5 ± 6.3	84.9 ± 5.1	91.9 ± 5.9	7.2	6.0	6.4
	Mud	0.999 3	1.44	90.0 ± 4.6	85.2 ± 8.1	88.0 ± 2.3	5.1	9.5	2.6
	Field water	0.992 4	1.84	81.1 ± 4.4	96.0 ± 5.1	92.4 ± 5.0 <sup>a</sup> , 77.5 ± 3.2 <sup>b</sup>	5.4	5.3	5.4 <sup>a</sup> , 4.1 <sup>b</sup>
5	Solvent	0.999 5							
	Lotus leaf	0.998 6	0.63	116 ± 5.2	103 ± 3.4	96.0 ± 1.7	4.5	3.3	1.7
	Lotus root	0.998 0	0.99	100 ± 4.5	108 ± 10.5	94.5 ± 14.5	4.5	9.8	15.3
	Lotus seed meat	0.996 9	1.04	104 ± 13.0	107 ± 2.5	106 ± 4.9	12.5	2.3	4.6
	Lotus seed shell	0.997 9	0.68	89.7 ± 7.0	87.2 ± 3.2	91.1 ± 3.4	7.8	3.7	3.7
	Mud	1.000 0	1.12	95.5 ± 2.4	97.7 ± 5.4	101 ± 1.6	2.5	5.5	1.6
	Field water	0.998 6	1.36	94.9 ± 2.8	96.5 ± 4.4	98.1 ± 3.7 <sup>a</sup> , 96.2 ± 3.3 <sup>b</sup>	3.0	4.5	3.7 <sup>a</sup> , 3.5 <sup>b</sup>
6	Solvent	0.991 0							
	Lotus leaf	0.998 1	0.33	105 ± 1.9	104 ± 4.1	108 ± 3.5	1.8	3.9	3.2
	Lotus root	0.986 9	0.84	93.0 ± 9.8	94.7 ± 5.1	99.8 ± 10.6	10.6	5.4	10.6
	Lotus seed meat	0.997 1	0.83	98.1 ± 5.8	104 ± 2.7	107 ± 2.7	5.9	2.6	2.5
	Lotus seed shell	0.995 8	0.80	98.0 ± 2.3	90.3 ± 2.9	93.8 ± 2.0	2.3	3.2	2.1
	Mud	0.999 5	1.33	92.5 ± 4.9	90.3 ± 2.3	96.3 ± 1.0	5.3	2.6	1.1
	Field water	0.991 0	2.07	82.9 ± 2.7	85.8 ± 2.9	89.1 ± 0.8 <sup>a</sup> , 89.8 ± 3.6 <sup>b</sup>	3.2	3.3	0.9 <sup>a</sup> , 4.0 <sup>b</sup>
7	Solvent	0.995 2							
	Lotus leaf	0.997 6	0.56	106 ± 8.5	96.2 ± 4.3	104 ± 3.6	8.0	4.4	3.5
	Lotus root	0.997 4	0.94	81.4 ± 7.5	103 ± 9.0	97.8 ± 13.1	9.3	8.8	13.4
	Lotus seed meat	0.998 0	0.89	96.3 ± 14.3	98.0 ± 3.0	102 ± 2.7	14.8	3.0	2.7
	Lotus seed shell	0.991 1	0.93	89.5 ± 6.3	90.0 ± 2.4	91.2 ± 5.8	7.0	2.7	6.4
	Mud	0.999 6	1.34	64.6 ± 2.3	74.3 ± 4.8	91.7 ± 1.4	3.5	6.5	1.6
	Field water	0.993 8	1.17	78.1 ± 3.6	83.0 ± 3.1	88.3 ± 1.5 <sup>a</sup> , 81.4 ± 2.5 <sup>b</sup>	4.6	3.8	1.7 <sup>a</sup> , 3.0 <sup>b</sup>
8	Solvent	0.979 7							
	Lotus leaf	0.996 3	0.44	110 ± 5.0	98.9 ± 1.5	100 ± 3.9	4.6	1.5	3.9
	Lotus root	0.976 6	0.95	86.9 ± 8.5	97.6 ± 4.6	95.1 ± 6.4	9.8	4.7	6.7
	Lotus seed meat	0.994 8	0.88	96.9 ± 3.7	102 ± 2.2	101 ± 2.6	3.8	2.2	2.6
	Lotus seed shell	0.992 0	0.86	90.5 ± 3.1	91.3 ± 2.3	94.2 ± 4.1	3.4	2.5	4.3
	Mud	0.999 2	1.35	92.7 ± 4.1	96.2 ± 3.7	99.5 ± 1.0	4.5	3.8	1.0
	Field water	0.991 0	2.17	86.8 ± 5.7	94.1 ± 3.7	92.2 ± 3.3 <sup>a</sup> , 84.5 ± 2.4 <sup>b</sup>	6.6	3.9	3.6 <sup>a</sup> , 2.8 <sup>b</sup>

(续表2)

Pesticide No.	Sample matrix	$r^2$	MEs	A. R. /% *			RSD/%		
				Low	Middle	High	Low	Middle	High
9	Solvent	0.993 4							
	Lotus leaf	0.994 5	0.69	103 ± 2.6	105 ± 5.6	106 ± 3.5	2.6	5.3	3.3
	Lotus root	0.990 5	0.95	116 ± 14.2	99.0 ± 7.6	84.6 ± 10.3	12.2	7.7	12.2
	Lotus seed meat	0.993 7	0.81	104 ± 7.7	103 ± 3.3	103 ± 2.8	7.4	3.2	2.7
	Lotus seed shell	0.991 2	0.87	90.3 ± 3.3	91.2 ± 1.8	94.3 ± 3.3	3.6	1.9	3.5
	Mud	0.998 7	1.17	73.5 ± 1.1	85.0 ± 2.9	104 ± 2.7	1.5	3.4	2.6
	Field water	0.992 2	1.08	85.4 ± 5.2	87.9 ± 3.5	92.8 ± 2.3 <sup>a</sup> , 87.5 ± 2.0 <sup>b</sup>	6.1	4.0	2.5 <sup>a</sup> , 2.2 <sup>b</sup>
10	Solvent	0.993 0							
	Lotus leaf	0.997 7	0.50	81.9 ± 5.5	88.7 ± 5.2	93.1 ± 2.8	6.7	5.9	3.0
	Lotus root	0.992 8	0.96	95.3 ± 13.4	92.3 ± 5.7	81.9 ± 11.7	14.1	6.2	14.3
	Lotus seed meat	0.991 9	0.72	90.8 ± 6.9	83.9 ± 5.8	86.8 ± 2.3	7.7	7.0	2.7
	Lotus seed shell	0.992 3	0.75	77.4 ± 3.7	75.6 ± 4.0	76.0 ± 2.9	4.8	5.2	3.7
	Mud	0.998 7	1.05	38.1 ± 2.7	38.7 ± 3.5	55.7 ± 3.9	7.1	9.1	6.9
	Field water	0.991 9	1.12	71.2 ± 12.0	54.0 ± 5.3	61.2 ± 4.6 <sup>a</sup> , 57.8 ± 5.2 <sup>b</sup>	16.9	9.7	7.5 <sup>a</sup> , 9.1 <sup>b</sup>
11	Solvent	0.996 7							
	Lotus leaf	0.997 3	0.71	102 ± 13.1	107 ± 7.5	105 ± 7.2	12.9	7.1	6.8
	Lotus root	0.991 0	1.04	109 ± 11.5	98.7 ± 4.5	93.9 ± 11.5	10.6	4.5	12.3
	Lotus seed meat	0.995 4	0.94	106 ± 3.6	103 ± 2.6	101 ± 3.0	3.4	2.5	2.9
	Lotus seed shell	0.987 5	0.98	103 ± 8.2	96.0 ± 11.1	91.8 ± 8.3	8.0	11.6	9.0
	Mud	0.999 3	1.13	93.9 ± 8.4	96.6 ± 6.3	99.2 ± 1.8	9.0	6.5	1.8
	Field water	0.989 4	1.05	76.2 ± 8.5	65.3 ± 4.6	55.7 ± 3.1 <sup>a</sup> , 64.5 ± 3.8 <sup>b</sup>	11.1	7.1	5.5 <sup>a</sup> , 5.9 <sup>b</sup>
12	Solvent	0.990 3							
	Lotus leaf	0.997 3	0.54	107 ± 3.5	102 ± 2.7	107 ± 2.6	3.3	2.7	2.4
	Lotus root	0.998 2	0.69	94.8 ± 13.1	99.2 ± 4.9	101 ± 11.2	13.8	4.9	11.1
	Lotus seed meat	0.997 4	0.73	102 ± 6.5	104 ± 1.9	105 ± 2.6	6.3	1.9	2.5
	Lotus seed shell	0.993 0	0.93	92.9 ± 4.2	93.2 ± 2.0	94.1 ± 1.5	4.5	2.2	1.6
	Mud	0.999 4	1.16	92.9 ± 2.9	91.9 ± 4.6	99.7 ± 0.8	3.2	5.0	0.9
	Field water	0.991 7	1.63	83.0 ± 2.4	87.7 ± 3.8	93.4 ± 1.6 <sup>a</sup> , 85.8 ± 3.5 <sup>b</sup>	2.9	4.3	1.7 <sup>a</sup> , 4.1 <sup>b</sup>

\* spiked concentrations were 0.01, 0.10 and 1.00 mg/kg for lotus leaf, lotus seed shell and lotus seed meat, 0.005, 0.05 and 0.50 mg/kg for lotus root and mud, and 0.1, 1.0, 10.0  $\mu\text{g/L}$ (a) and 100.0  $\mu\text{g/L}$ (b) for field water; pesticide No. were the same as that in Table 1

## 2.4 回收率、相对标准偏差与方法定量下限

按照“1.5”进行加标回收率试验, 12种农药化合物在不同样品基质中的平均回收率(A. R.)和相对标准偏差(RSD)结果见表2。结果表明: 莲叶中12种化合物的A. R.为81.9%~116%, RSD为1.5%~12.9%; 莲藕中12种化合物的A. R.为81.4%~116%, RSD为4.4%~25.1%; 莲子肉中12种化合物的A. R.为83.9%~107%, RSD为1.3%~14.8%; 莲子壳中12种化合物的A. R.为75.6%~103%, RSD为1.6%~11.6%; 田泥中除咪鲜胺的A. R.为38.1%~55.7% (<60%)和RSD为6.9%~9.1%外, 其余化合物的A. R.为64.6%~104%, RSD为0.9%~9.5%; 田水中除噻虫胺在低质量浓度(0.10  $\mu\text{g/L}$ )无法检出, 咪鲜胺和茚虫威在中、高加标水平下的A. R.为54.0%~65.3% (<70%), RSD为5.5%~16.9%外, 其余化合物和加标水平下A. R.为71.2%~101%, RSD为0.9%~16.9%。根据残留试验标准方法要求, 以最低加标水平为方法定量下限(LOQ), 结果表明: 田水中除噻虫胺的LOQ为1.0  $\mu\text{g/L}$ 之外, 其余均为0.1  $\mu\text{g/L}$ , 12种化合物在莲藕、田泥中LOQ为0.005 mg/kg, 在莲叶、莲子壳和莲子肉中LOQ为0.01 mg/kg。

## 2.5 实际样品的测定

按照本方法测定2015~2016年在湖南张家界、浙江金华两地莲藕田通过“1.6”实验得到的莲藕、鲜莲子壳、鲜莲子肉和莲叶各24份样品中的异噁草松、异丙甲草胺和扑草净残留量。结果表明: 在莲藕、莲子壳、莲子肉和莲叶样品中均未检出异噁草松和异丙甲草胺; 6份莲藕样品中检出扑草净, 残留量为0.008~0.022 mg/kg; 24份莲子壳样品中均检出扑草净, 残留量为0.060~0.166 mg/kg, 残留量中值0.111 mg/kg; 23份莲子肉样品中检出扑草净, 残留量为0.005~0.012 mg/kg, 残留量中值0.008 mg/kg; 24份莲叶样品中均检出扑草净, 残留量为0.012~0.181 mg/kg, 残留量中值为0.089 mg/kg。



### 3 结 论

为保证特色小宗作物莲藕的生产和食用安全,本文通过采用乙腈-水混合提取,氯化钠盐析离心,分取乙腈提取液过 PestiCarb 固相萃取柱净化洗脱,水样采用 C<sub>18</sub>固相萃取柱直接富集净化洗脱,洗脱液浓缩定容后,超高效液相色谱-串联质谱基质外标法定量测定,建立了莲藕、莲叶、莲子肉、莲子壳、田泥和田水中12种农药残留的分析方法,并用于田间残留试验实际样本的测定。本方法符合残留分析标准(RAQCG)的要求<sup>[10]</sup>,能够满足莲叶、莲藕等样品中不同农药残留的检测要求,并对其他农产品及环境样本中12种农药的检测具有参考意义。

#### 参考文献:

- [1] Shen Y C, Qian Z H, Wei L, Wang J X, Xu W F. *Pestic. Sci. Admin.* (沈迎春, 钱忠海, 魏林, 王建新, 徐炜枫. 农药科学与管理), **2015**, 36(9): 49-58.
- [2] GB 2763-2016. Maximum Residue Limits for Pesticides in Food. National Food Safety Standard of the People's Republic of China(食品中农药最大残留限量. 中华人民共和国食品安全国家标准).
- [3] LCA M A, Maximum Residue Limits of Database of China(中华人民共和国农业农村部农药检定所-农药最大残留限量数据库). [2018-08-09]. <http://202.127.42.84/tbt-sps/mrlsdb/mrlsdb.do>
- [4] Wang Y S, Chen C S, Cao X F, Li J H. *Res. Chem. Int.*, **2015**, 41(5): 2841-2853.
- [5] Yu L. *Application on Solid Phase Micro-extraction for Determination of Pesticide Residues in Aquatic Vegetables*. Wuhan: Huazhong Agricultural University(喻磊. 固相微萃取在水生蔬菜农药残留分析中的应用研究. 武汉: 华中农业大学), 2014.
- [6] Miao Q, Kong W J, Yang S H, Yang M H. *Chemosphere*, **2013**, 91: 955-962.
- [7] Miao Q, Kong W J, Yang S H, Yang M H. *J. Sep. Sci.*, **2013**, 36(12): 2010-2019.
- [8] Dai S H, Zhao H L, Wang M, Wong C S, Chai T T, Yang S M, Qiu J. *Chin. J. Anal. Chem.* (戴守辉, 赵桦林, 王敏, Charles S. Wong, 柴婷婷, 杨曙明, 邱静. 分析化学), **2012**, 40(11): 1758-1763.
- [9] Dai S H, Wong C S, Qiu J, Wang M, Chai T T, Fan L, Yang S M. *J. Hazard. Mater.*, **2014**, 280: 612-618.
- [10] SANTE/11813/2017, Guidance Document on Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues and Analysis in Food and Feed. [https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides\\_mrl\\_guidelines\\_wrkdoc\\_2017-11813.pdf](https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf).
- [11] Zhang X Z, Luo F J, Chen Z M, Liu G M, Lou Z Y, Wang F, Wu L C. *Chin. J. Anal. Chem.* (张新忠, 罗逢健, 陈宗懋, 刘光明, 楼正云, 王方, 吴鲁超. 分析化学), **2013**, 41(2): 215-222.