

高效液相色谱-荧光法同时检测葡萄汁中 3种苯并咪唑类农药

李朝静, 李培培, 陈敏, 王军*

(中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

摘要: 建立同时检测葡萄汁中3种苯并咪唑类农药(多菌灵、噻菌灵、麦穗宁)残留的分散固相萃取处理结合高效液相色谱方法。样品经乙腈提取, 无水MgSO₄和NaCl盐析后, 用N-丙基乙二胺固相萃取材料分散净化, 然后采用高效液相色谱-荧光检测器根据不同的保留时间选择相应的最佳检测波长同时测定3种农药。通过对提取盐、净化剂、色谱条件的优化, 方法的加标回收率在85%~115%之间, 相对标准偏差在1.95%~9.75%之间, 多菌灵、噻菌灵和麦穗宁检出限分别达到17.60、1.20、0.06 μg/L。该方法简单、准确、重复性良好, 满足葡萄汁中多种苯并咪唑类农药残留同时分析的需求。

关键词: 葡萄汁; 苯并咪唑类农药; QuEChERS; 高效液相色谱-荧光检测

Simultaneous Determination of Three Benzimidazole Fungicide Residues in Grape Juice by High Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detector

LI Zhaojing, LI Peipei, CHEN Min, WANG Jun*

(College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: An analytical method was established for the simultaneous determination of 3 benzimidazole fungicide (carbendazim, thiabendazole and fuberidazole) residues in grape juices by using high performance liquid chromatography with fluorescence detector (HPLC-FLD) after quick easy cheap effective rugged safe (QuEChERS) cleanup. The fungicide residues in grape juice samples were extracted into acetonitrile with the addition of anhydrous MgSO₄ and NaCl. Then, the samples were analyzed after the fungicide residues in the supernatant were purified with N-propyl ethylenediamine (PSA) sorbent. The detection was performed with fluorescence detector under the corresponding optimal wavelengths according to different retention times of the three compounds. Under the optimized analytical conditions including extraction salts, purification reagent, mobile phase composition and chromatographic parameters, the recovery of the method for spiked samples ranged from 85% to 115% with relative standard deviation (RSD) between 1.95% and 9.75%. Meanwhile, the limits of detection (LODs) for carbendazim, thiabendazole and fuberidazole were 17.60, 1.20 and 0.06 μg/L, respectively. The simple and accurate method is appropriate for the simultaneous analysis of the three benzimidazole fungicide residues in grape juices with good repeatability.

Key words: grape juice; benzimidazole fungicides; quick easy cheap effective rugged safe (QuEChERS); high performance liquid chromatography with fluorescence detector (HPLC-FLD)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201612034

中图分类号: O657.72

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2016)12-0192-05

引文格式:

李朝静, 李培培, 陈敏, 等. 高效液相色谱-荧光法同时检测葡萄汁中3种苯并咪唑类农药[J]. 食品科学, 2016, 37(12): 192-196. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201612034. <http://www.spkx.net.cn>

LI Zhaojing, LI Peipei, CHEN Min, et al. Simultaneous determination of three benzimidazole fungicide residues in grape juice by high performance liquid chromatography with fluorescence detector[J]. Food Science, 2016, 37(12): 192-196. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201612034. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2015-09-06

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAD29B04)

作者简介: 李朝静(1990—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品安全分析。E-mail: lizhaojing0610@163.com

*通信作者: 王军(1975—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为食品安全分析。E-mail: wangjun1@cau.edu.cn

苯并咪唑类农药是一类以苯并咪唑环为母体的高效、广谱内吸性有机杀菌剂,包括多菌灵、噻菌灵、甲基硫菌灵、麦穗宁、2-氨基苯并咪唑等^[1-3]。该类农药广泛应用于水果、蔬菜等多种作物生长期和储存期真菌性病害的防治,在环境中比较稳定^[4],在植物源性食品中残存期较长,易在水果及果汁中残留,进而对人体造成危害^[5-7]。为了保证消费者安全,各国对水果及果汁中苯并咪唑类农药残留量都十分重视,分别制定了最大残留限量标准,范围在0.01~10 mg/kg^[6,8]。葡萄汁是目前市场上最受欢迎的果汁之一,检测其中该类农药残留对保护消费者健康非常必要。

目前苯并咪唑类农药主要利用液相色谱-质谱联用的方法进行同时分析检测^[3,9-13]。液相色谱-质谱联用方法具有良好的选择性和灵敏度,但仪器昂贵、使用成本高、操作较为复杂,应用受到一定限制。高效液相色谱仪应用较普遍,操作简便且成本较低。Lin Ling等^[14]应用高效液相色谱在紫外波长280 nm处检测蔬菜、水果中吡虫啉、多菌灵、噻菌灵残留。辜雪英等^[15]利用高效液相色谱-紫外检测器在267 nm波长处测定了柑橘中多菌灵、噻菌灵、甲基硫菌灵和硫菌灵的残留量,Veneziano等^[16]利用高效液相色谱-二极管阵列检测器在288 nm波长处对50种香蕉样品中苯并咪唑类农药(多菌灵、噻菌灵、甲基硫菌灵)残留进行了检测分析。荧光检测法因具有较高灵敏度、杂质干扰小等特点越来越受研究者的青睐。李盛安等^[17]建立了超高效液相色谱-荧光检测器对番石榴中多菌灵残留的分析方法,检出限较低,方法回收率在84.6%~93.5%之间。杨秀敏等^[18]利用固相微萃取处理样品后在激发波长280 nm、发射波长315 nm条件下完成对果汁中多菌灵和噻菌灵的测定。但是利用高效液相色谱-荧光法检测水果、果汁中苯并咪唑类农药的研究主要集中在一种或两种该类农药的同时检测,且利用该方法在不同波长下同时分析不同农药的相关研究报道很少。本实验选择常用于防治葡萄病害的多菌灵、噻菌灵、麦穗宁为研究对象,建立了一种QuEChERS(quick easy cheap effective rugged safe)前处理结合高效液相色谱-荧光检测器在不同波长下同时分析3种农药的方法,为同时检测葡萄汁中多种苯并咪唑类农药残留提供了一种准确、高灵敏度、简便的方法。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

甲醇、乙腈(均为色谱纯) 百灵威科技有限公司; Cleanert PSA填料、Cleanert C₁₈填料 天津博纳艾杰尔有限公司; NaCl、MgSO₄、NaAc、水合柠檬酸氢二钠(Na₂HCit•1.5H₂O)、二水柠檬酸三钠

(Na₃Cit•2H₂O)、乙酸铵(均为分析纯) 北京化工厂; 标准品(纯度): 多菌灵(>99.5%)、噻菌灵(>99.5%)、麦穗宁(>99.0%) 美国Sigma-Aldrich公司。

1.2 仪器与设备

1260高效液相色谱仪(配有荧光检测器) 美国Agilent公司; QL-861涡旋混合器 海门市其林贝尔仪器公司; 飞鸽TDL-5-A离心机 上海安科公司; Milli-Q超纯水机 美国Millipore公司; PWC 124电子分析天平艾德姆衡器(武汉)有限公司。

1.3 方法

1.3.1 标准溶液的配制

分别准确称取多菌灵、噻菌灵、麦穗宁标准品10 mg(精确至0.000 1g),用甲醇溶解并定容到100 mL,配制质量浓度均为100 mg/L的标准储备液,贮于-20℃保存。分别移取各标准储备液适量于10 mL容量瓶中,用甲醇定容到10 mL,制成一系列不同质量浓度的混合标准工作液。

1.3.2 色谱条件

色谱柱: Agilent SB-C₁₈(4.6 mm×250 mm, 5 μm); 流速1.0 mL/min; 柱温: 30℃; 进样量: 10 μL; 流动相为乙腈-水-0.05 mol/L乙酸铵(30:60:10, V/V); 根据各种农药残留不同保留时间,采用分段设定荧光波长,波长检测条件如表1所示。

表1 荧光检测器波长检测条件

Table 1 Wavelength settings of fluorescence detector

时间/min	激发波长/nm	发射波长/nm
0~6.20	285	310
6.21~7.60	305	354
7.61~13.00	309	345

1.3.3 样品处理

取葡萄汁10.0 mL于50 mL聚四氟乙烯离心管中,加入10.0 mL乙腈,涡旋1 min,加入4 g无水MgSO₄、1 g NaCl、1 g无水NaAc,迅速振荡溶解钠盐后涡旋1 min,以3 000 r/min离心5 min。取静置后的上清液6 mL置于15 mL离心管中,加入900 mg无水MgSO₄和100 mg PSA,涡旋1 min,3 000 r/min离心5 min,取上清液过0.45 μm滤膜后待测定。

1.3.4 高效液相色谱-荧光检测法测定

将配制好的标准工作液和处理好的样品溶液按照1.3.2节的色谱条件依次进样,进行定性及定量分析。

2 结果与分析

2.1 色谱条件的选择

为了提高检测灵敏度,分别确定3种农药最佳激发与发射波长。多菌灵的荧光激发波长约在280 nm^[19-20]。

固定该激发波长,在300~400 nm波长范围内对多菌灵标准溶液进行发射波长扫描,确定多菌灵最佳发射波长310 nm。然后固定最佳发射波长310 nm,在200~300 nm波长范围内进行激发波长优化扫描,确定多菌灵荧光最佳激发波长为285 nm;同样方法优化得到噻菌灵的最佳激发与发射波长分别为305、354 nm;麦穗宁的最佳激发与发射波长分别为309、345 nm。

优化色谱条件,比较了乙腈(A相)-水(B相)、乙腈(A相)-水(B相)-乙酸铵溶液(C相)、以及甲醇(A相)-水(B相)3种不同组成流动相的分离效果,同时比较了Phenomenex HYPERSIL ODS- C_{18} 和Agilent ZORBAX SB- C_{18} 分离柱分离效果,发现当流动相比例为 $V(\text{乙腈}):V(\text{水}):V(0.05 \text{ mol/L 乙酸铵溶液})=30:60:10$,使用Agilent ZORBAX SB- C_{18} 分离柱时,3种农药可以实现基线分离,且峰形对称。多菌灵、噻菌灵和麦穗宁保留时间大约在5.40、7.00 min和8.00 min。采用在不同保留时间段选取对应农药的最佳激发与发射波长进行荧光分析,使3种农药的响应值都实现优化,提高了检测灵敏度。因此最终选择流动相及比例 $V(\text{乙腈}):V(\text{水}):V(0.05 \text{ mol/L 乙酸铵溶液})=30:60:10$,Agilent ZORBAX SB- C_{18} 分离柱。具体优化得到的色谱条件见1.3.2节中所述。

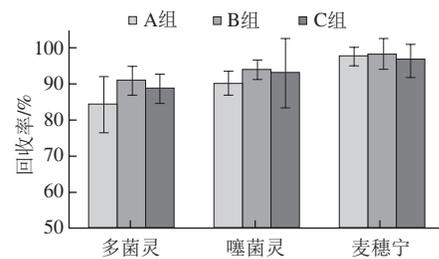
2.2 QuEChERS的优化

QuEChERS各个方法所用试剂及用量之间存在差异,但其原理相似^[21-24]。首先加入乙腈,通过涡旋使水相与乙腈充分接触,以达到农药充分转移的目的,然后加入无水 MgSO_4 和提取盐,其中无水 MgSO_4 起到吸水作用,提取盐是为了提高离子强度,提供合适的萃取环境。加入PSA、 C_{18} 或石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)等吸附剂能除去干扰物起到净化作用。

2.2.1 提取盐的选择

QuEChERS提取盐主要有NaCl、无水NaAc、 $\text{Na}_2\text{HCit}\cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ 。其中NaCl的作用是溶于样品水溶液中提高离子强度,使水与乙腈分离;无水NaAc缓冲盐可以使萃取环境处于一个弱碱性环境, $\text{Na}_2\text{HCit}\cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ 缓冲盐组合使用可以使萃取环境的pH值保持在5.5左右,并确保化合物提取过程中体系pH值保持稳定。

以加标0.5 mg/L多菌灵、0.1 mg/L噻菌灵、0.01 mg/L麦穗宁的葡萄汁为样品,分别采用NaCl(A组)、NaCl+NaAc(B组)和NaCl+ $\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ + $\text{Na}_2\text{HCit}\cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ (C组)为提取盐,其他实验条件相同,做优化比较,实验结果见图1。



A组. NaCl; B组. NaCl+NaAc; C组. NaCl+ $\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ + $\text{Na}_2\text{HCit}\cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ 。

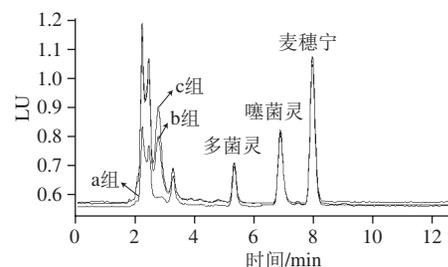
图1 不同提取盐体系对3种农药回收率的比较

Fig. 1 Comparison of different extraction salts for the recovery of three fungicides

从图1可以看出,对于多菌灵和噻菌灵来说,A组的回收率低于B和C组,这是由于苯并咪唑类农药含有苯并咪唑环结构,在较高的pH值条件下更容易转移到有机溶剂中^[2,25],A组只加入NaCl,萃取环境pH值就是葡萄汁本身的酸碱度,通常在2.7~3.8之间,因此不易萃取到有机溶液中,导致回收率较低;B组中NaAc缓冲盐可以使萃取环境处于一个弱碱性环境,利用该缓冲盐萃取回收率最优,所以最终选择NaCl+NaAc为提取盐。

2.2.2 吸附净化剂的选择

常用的QuEChERS吸附除杂净化剂主要有3种,分别是 C_{18} 、PSA、GCB。其中GCB强烈吸附非极性干扰物,但其六元环结构会吸附平面及对称结构的农药,对苯并咪唑类农药会吸附而造成损失^[26],因此选用 C_{18} 和PSA作为吸附剂比较前处理除杂效果。



a组. PSA; b组. PSA+ C_{18} ; C组. C_{18} 。图3同。

图2 不同净化剂的净化效果色谱图比较

Fig. 2 Comparison of the purification efficiencies of different sorbents

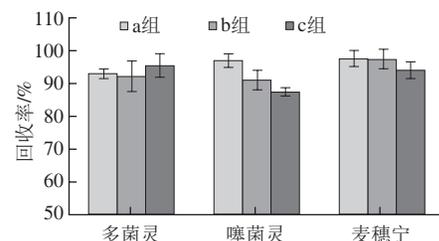


图3 不同净化剂对3种农药回收率的比较

Fig. 3 Comparison of different purification reagents for the recovery of three fungicides

以加标0.5 mg/L多菌灵、0.1 mg/L噻菌灵、0.01 mg/L麦穗宁的葡萄汁为样品, 分别采用PSA (a组)、PSA + C₁₈ (b组)、C₁₈ (c组) 吸附剂, 其他实验条件相同, 对比除杂后对这3种农药的吸附影响, 结果如图2、3所示。

从图2可以看出, a组杂质峰面积最小, 说明PSA杂质去除效果较好, 农药残留回收率良好。通过图3测定结果比较, 对于多菌灵来说, 3组回收率相似; 对于噻菌灵和麦穗宁, a组回收率均高于b、c组。因此选取PSA作为净化剂。

2.3 分析方法参数验证

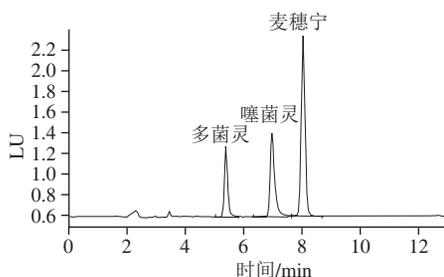


图4 多菌灵、噻菌灵和麦穗宁标准溶液色谱图

Fig. 4 Chromatograms of mixed standard solution of carbendazim, thiabendazole and fuberidazole

取适量多菌灵、噻菌灵和麦穗宁标准储备液, 用甲醇配制成一系列质量浓度的混合标准工作液, 质量浓度范围分别为0.1~3、0.01~0.5、0.002~0.05 mg/L, 高效液相色谱-荧光检测器进行分析, 标准溶液色谱图如图4所示。分别以峰面积为纵坐标, 质量浓度为横坐标绘制标准工作曲线, 多菌灵标准工作曲线方程为 $y=2.8348x+0.1472$, 相关系数 r^2 为0.9997, 线性范围为0.1~3 mg/L; 噻菌灵标准工作曲线方程为 $y=35.623x+0.2629$, 相关系数 r^2 为0.9998, 线性范围为0.01~0.5 mg/L; 麦穗宁标准工作曲线方程为 $y=591.29x+0.5865$, 相关系数 r^2 为0.9996, 线性范围为0.002~0.05 mg/L。

以3倍信噪比计算检出限, 10倍信噪比计算定量限, 结果如表2所示。

表2 多菌灵、噻菌灵、麦穗宁的检出限和定量限
Table 2 LODs and LODs for carbendazim, thiabendazole and fuberidazole

农药名称	检出限	定量限
多菌灵	17.60	58.20
噻菌灵	1.20	4.00
麦穗宁	0.06	0.20

由表2可以看出, 采用根据各物质保留时间不同分段设定荧光激发与发射波长进行分析具有很好的灵敏度, 适合低含量农药残留的分析。

在空白葡萄汁中加多菌灵、噻菌灵、麦穗宁进行加

标回收率实验, 加标质量浓度分为低、中、高3个级别, 即多菌灵加标质量浓度为0.25、0.5、2 mg/L; 噻菌灵加标质量浓度为0.05、0.1、0.5 mg/L, 麦穗宁加标质量浓度为0.005、0.01、0.03 mg/L, 每一个质量浓度做5次平行实验评价方法精密度。按照优化后的QuEChERS方法进行样品前处理, 1.3.2节所示色谱条件进样, 加标样品色谱图如图5所示, 加标回收率和相对标准偏差见表3。

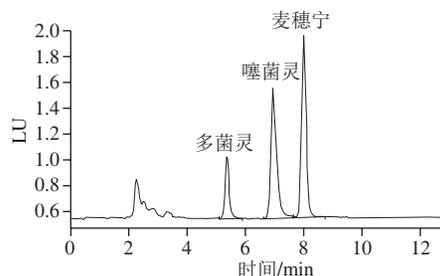


图5 多菌灵、噻菌灵、麦穗宁的加标样品色谱图

Fig. 5 Chromatograms of samples spiked with carbendazim, thiabendazole and fuberidazole

表3 多菌灵、噻菌灵、麦穗宁的回收率和相对标准偏差 (n=5)
Table 3 Recovery and RSD of carbendazim, thiabendazole and fuberidazole (n = 5)

农药名称	回收率			相对标准偏差		
	低	中	高	低	中	高
多菌灵	96.0	89.0	89.0	5.73	3.92	3.46
噻菌灵	99.6	85.0	89.0	9.75	7.62	2.60
麦穗宁	115.0	99.0	96.0	9.43	1.95	2.43

从表3可以得出, 该方法中多菌灵、噻菌灵和麦穗宁的回收率为85.0%~115.0%, 说明方法的准确度良好, 相对标准偏差在1.95%~9.75%之间, 符合定量分析要求。

2.4 葡萄汁样品分析

实验选取国内5个品牌6种葡萄汁及国外两个品牌葡萄汁, 按照上述优化后的条件处理, 按照优化后的色谱条件进行检测, 检测结果见表4。

表4 葡萄汁样品检测结果 (n=3)
Table 4 Analytical results for benzimidazole fungicide residues in grape juice samples (n = 3)

样品	多菌灵	噻菌灵	麦穗宁
葡萄汁1	ND	14.81	ND
葡萄汁2	ND	4.83	ND
葡萄汁3	ND	10.73	ND
葡萄汁4	ND	12.55	ND
葡萄汁5	ND	12.24	ND
葡萄汁6	ND	16.78	ND
葡萄汁7	ND	6.49	ND
葡萄汁8	ND	14.51	ND

注: ND.含量在检出限以下, 未检测到。

从表4可见, 8种葡萄汁中均未检测出多菌灵和麦穗宁农药残留, 只含有微量的噻菌灵残留, 但残留量均低于最大残留限量标准, 说明这些葡萄汁中该类农药残留控制良好。该检测方法准确性良好, 检出限和定量限低, 适合于葡萄汁中多菌灵、噻菌灵和麦穗宁农药残留的同时分析。

3 结论

建立了利用QuEChERS前处理样品, 采用高效液相色谱分离后根据各物质保留时间不同分区设定最佳荧光激发与发射波长同时检测葡萄汁中多菌灵、噻菌灵和麦穗宁农药残留的方法。该方法简便、分离效果好, 并具有检测灵敏度高、准确性好的特点, 方法的检出限分别为17.60、1.20、0.06 $\mu\text{g/L}$ 。3种苯并咪唑类农药的回收率为85.0%~115.0%, 相对标准偏差在1.95%~9.75%之间, 符合定量分析要求。该方法适合同时分析葡萄汁中多菌灵、噻菌灵和麦穗宁农药残留, 并对其他各类果蔬饮料中这3种苯并咪唑类农药残留分析具有重要的借鉴作用。

参考文献:

- [1] 李红霞, 陆悦健, 周明国. 苯并咪唑类杀菌剂的研究进展[C]//第三届中国植物病害化学防治学术研讨会. 北京: 中国农业出版社, 2007: 24-32.
- [2] 黄文雯. 浓缩果汁中苯并咪唑类杀菌剂及其中间转化产物的液相色谱-串联质谱分析方法的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2013.
- [3] 姚艳玲, 倪炜华, 顾益. LC-MS快速检测橙汁中苯并咪唑类农药[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(1): 33-35.
- [4] 花日茂, 岳永德. 苯并咪唑类杀菌剂在环境中的代谢降解[J]. 安徽农学院学报, 1991, 18(1): 84-86.
- [5] 于功昌, 王筱芬. 多菌灵的毒理学研究进展[J]. 职业与健康, 2008, 24(17): 1834-1835.
- [6] GUO Bin, HUANG Zhiqiang, WANG Meiling, et al. Simultaneous direct analysis of benzimidazole fungicides and relevant metabolites in agricultural products based on multifunction dispersive solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(29): 4796-4807. DOI:10.1016/j.chroma.2010.05.025.
- [7] DANAHER M, RUYCK H, CROOKS S R, et al. Review of methodology for the determination of benzimidazole residues in biological matrices[J]. Journal of Chromatography B, 2007, 845(1): 1-37. DOI:10.1016/j.jchromb.2006.07.046.
- [8] Plant Protection-Pesticide Residues-Regulation (EC) No. 396/2005[S].
- [9] 王冰. 食品中苯并咪唑类农药残留的液相色谱-质谱/质谱法(HPLC-MS/MS)分析研究[D]. 厦门: 集美大学, 2010.
- [10] 赵领军, 岳晖, 郭栋梁, 等. UPLC-MS/MS法测定苹果中苯并咪唑类农药残留[J]. 食品科学, 2009, 30(12): 209-212. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2009.12.046.
- [11] 刘晓松, 郑玲, 黄文雯, 等. 浓缩果汁中甲基硫菌灵、2-氨基苯并咪唑、多菌灵、噻菌灵及5-羟基噻菌灵残留量的液相色谱-串联质谱法测定[J]. 分析测试学报, 2013, 32(1): 84-88.
- [12] GRURGIC S, RADISIC M, VASILJEVIC T, et al. Determination of carbendazim residues in fruit juices by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Additives Contaminants, 2005, 22(11): 1132-1137. DOI:10.1080/02652030500352863.
- [13] 吴永江, 朱炜, 程翼宇. 液-质联用法测定铁皮石斛和西洋参及制剂中多菌灵残留[J]. 分析化学, 2006, 34(2): 235-238. DOI:10.3321/j.issn:0253-3820.2006.02.022.
- [14] LIN Ling, PENG Zheng, YANG Chunliang, et al. Determination of imidacloprid, carbendazim and thiabendazole residues in vegetables and fruits by HPLC[J]. Advanced Materials Research, 2013, 781: 1392-1396. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.781-784.
- [15] 辜雪英, 仇满珍, 刘云珠. 高效液相色谱法测定柑橘中多菌灵、噻菌灵、甲基硫菌灵和硫菌灵残留[J]. 理化检验: 化学分册, 2010, 46(7): 797-799.
- [16] VENEZIANO A, VACAA G, ARANA S, et al. Determination of carbendazim, thiabendazole and thiophanate-methyl in banana sample imported to Italy[J]. Food Chemistry, 2004, 87(3): 383-386. DOI:10.1016/j.foodchem.2003.12.009.
- [17] 李盛安, 冯敏玲. 超高液相色谱-荧光法测定番石榴中多菌灵农药残留[J]. 现代农业科技, 2015(14): 116-117.
- [18] 杨秀敏, 陈永艳, 胡彦学, 等. 固相微萃取-高效液相色谱-荧光检测法分析苹果汁中多菌灵和噻菌灵[J]. 中国食品学报, 2007, 7(5): 122-127.
- [19] 卫生部食品卫生监督检验所. GB/T 5009.188—2003 蔬菜、水果中甲基托布津、多菌灵的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [20] 中国水稻研究所、农业部稻米及制品质量监督检验测试中心. NY/T 1680—2009 蔬菜水果中多菌灵等4种苯并咪唑类农药残留量的测定: 高效液相色谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [21] DOMINQUEZ-ALVAREZ J, MATEOS-VIVAS M, GARCIA-GOMEZ D, et al. Capillary electrophoresis coupled to mass spectrometry for the determination of anthelmintic benzimidazoles in eggs using a QuEChERS with preconcentration as sample treatment[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1278(22): 166-174. DOI:10.1016/j.chroma.2012.12.064.
- [22] GONZALEZ-CURBELO M A, LEHOTAY S J, HERNANDEZ-BORQUES J, et al. Use of ammonium formate in QuEChERS for high-throughput analysis of pesticides in food by fast, low-pressure gas chromatography and liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1358: 75-84. DOI:10.1016/j.chroma.2014.06.104.
- [23] NANITA S C, PADIVITAGE N L. Ammonium chloride salting out extraction/cleanup for trace-level quantitative analysis in food and biological matrices by flow injection tandem mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2013, 768: 1-11. DOI:10.1016/j.aca.2013.01.011.
- [24] KOESUKWIWAT U, LEHOTAY S J, LEEPIPATPIBOON N. Fast, low-pressure gas chromatography triple quadrupole tandem mass spectrometry for analysis of 150 pesticide residues in fruits and vegetables[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(39): 7039-7050. DOI:10.1016/j.chroma.2011.07.094.
- [25] 饶钦雄, 曲明清, 赵晓燕, 等. HPLC法测定常见蔬菜水果中多菌灵、噻菌灵和苯菌灵残留量[J]. 上海农业学报, 2009, 25(4): 85-88. DOI:10.3969/j.issn.1000-3924.2009.04.020.
- [26] 曹小丽, 刘素华, 刘仲, 等. 气相色谱-串联质谱结合QuEChERS方法检测蔬菜、水果中62种农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(8): 1119-1124.