

## 串联固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定食品中 嘧啶胺类杀菌剂残留

陈达捷<sup>1,2</sup>, 张志刚<sup>1</sup>, 周昱<sup>1</sup>, 肖宗源<sup>2</sup>, 徐敦明<sup>1\*</sup>

(1. 厦门出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 福建 厦门 361026;

2. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 建立了食品中嘧啶胺类杀菌剂嘧霉胺、啮菌胺及啮菌环胺残留的串联固相萃取-液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)检测方法。胡萝卜、辣椒等样品经乙酸乙酯提取, 石墨化炭黑-弗罗里硅藻土串联固相萃取柱(ENVI-Carb-Florisil SPE)净化后, 在HPLC-MS/MS仪上进行检测分析, 采用外标法定量。质谱分析采用电喷雾电离, 正离子扫描, 多反应监测模式。结果表明, 柱净化后无明显的基质效应, 嘧霉胺、啮菌胺和啮菌环胺在1~20 μg/L内相关系数可达0.999 0以上, 具有良好的线性关系; 每种杀菌剂选择两个离子对, 其中一组用于定量: 嘧霉胺  $m/z$  200.1/107.1, 啮菌胺  $m/z$  224.0/106.0及啮菌环胺  $m/z$  226.0/108.1; 另一组用于确证: 嘧霉胺  $m/z$  200.1/183.1, 啮菌胺  $m/z$  224.0/131.1和啮菌环胺  $m/z$  226.0/133.1。样品中添加0.1、0.5、1.0 μg/kg的标准品, 其回收率为73.2%~98.7%。相对标准偏差( $n=10$ )小于10%; 嘧霉胺、啮菌胺、啮菌环胺的检出限(信噪比( $S/N$ )=3)均为0.03 μg/kg; 嘧霉胺、啮菌胺、啮菌环胺的定量限( $S/N=10$ )均为0.1 μg/kg。实验结果表明, 该方法提取效果好, 具有良好的灵敏度、回收率和重复性。

**关键词:** 高效液相色谱-串联质谱法; 串联固相萃取; 嘧啶胺类杀菌剂; 食品

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2012)09-0896-07

## Determination of fungicide anilinopyrimidine residues in food by series solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

CHEN Dajie<sup>1,2</sup>, ZHANG Zhigang<sup>1</sup>, ZHOU Yu<sup>1</sup>, XIAO Zongyuan<sup>2</sup>, XU Dunming<sup>1\*</sup>

(1. Inspection and Quarantine Technology Center, Xiamen

Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xiamen 361026, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** A high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) method was established for the determination of fungicide anilinopyrimidine residues including pyrimethanil, mepanipyrim, and cyprodinil in foodstuffs with series solid phase extraction (SPE). The food sample was first extracted with ethyl acetate, and then purified by an ENVI-Carb cartridge and a Florisil SPE cartridge. The analytes were determined by HPLC-MS/MS and quantified by external standard method. The mass spectrometric detection was operated with electrospray in positive ionization mode and the fungicide anilinopyrimidines were identified in multiple reaction monitoring (MRM) mode. The linear range of the method was 1–20 μg/L, with the correlation coefficient ( $r^2$ ) over 0.999 0. The transitions of the precursor ions to two selected product ions were involved, in which one group for quantification were  $m/z$  200.1/107.1 for pyrimethanil,  $m/z$  224.0/106.0 for mepanipyrim and  $m/z$  226.0/108.1 for cyprodinil, and the other group for identification were  $m/z$  200.1/183.1 for pyrimethanil,  $m/z$  224.0/131.1 for mepanipyrim and  $m/z$  226.0/133.1 for cyprodinil, respectively. No significant matrix effect was found for spiked samples after the purification. The recoveries of the fungicide anilinopyrimidines spiked in food

\* 通讯联系人: 徐敦明, 博士, 高级工程师, 研究方向为食品安全. Tel: (0592) 3269935, E-mail: Xudm@xmcicq.gov.cn.

基金项目: 厦门市科技计划项目(3502Z20092009、3502Z20102013)和国家质检总局科技计划项目(2010IK192).

收稿日期: 2012-05-02

samples were 73.2%–98.7% at the spiked levels of 0.1, 0.5, 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . The relative standard deviations (RSDs) were less than 10%. The limits of detection (LODs) and limits of quantification (LOQs) were 0.03  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and 0.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for the three fungicides, respectively. The results showed that the proposed method is sensitive and accurate for the determination of fungicide anilinopyrimidines in foodstuffs. The method should be applicable for routine analysis of pyrimethanil, mepanipyrim, cyprodinil residues in foodstuffs.

**Key words:** high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS); series solid phase extraction; fungicide anilinopyrimidines; food

嘧啶胺类化合物是嘧啶衍生物的一类,在自然界中广泛存在,19世纪60年代开始,有相关的文献报道了该类衍生物的合成方法及其杀菌作用的研究<sup>[1]</sup>。嘧啶胺类杀菌剂主要包括嘧霉胺、嘧菌胺及嘧菌环胺<sup>[1,2]</sup>,3种化合物在化学结构上很相似,均为在嘧啶环上取代苯胺基等不同的基团而得到,其结构式见图1。Nagata等的研究表明<sup>[3]</sup>,在嘧啶环上的5位点及苯环上进行取代,会严重降低衍生物的活性,而在4,6位点上用氯、甲氧基、甲氨基、甲基及丙炔基等基团进行取代有利于提高其生物活性。根据胺在嘧啶环上取代的位置可分为嘧啶-2-胺类及嘧啶-4-胺类,上述3种杀菌剂均属于嘧啶-2-胺类杀菌剂。该类杀菌剂的作用方式均是干扰蛋氨酸的生物合成,同时抑制真菌水解酶的分泌<sup>[2,3]</sup>。嘧啶胺类杀菌剂具有较广的杀菌活性,对褐腐病、黑星病、灰霉病、白粉病、柑橘树脂病、黑斑病、叶斑病及交链孢菌产生的病害有良好的防治效果,广泛应用于农业生产上<sup>[4]</sup>。

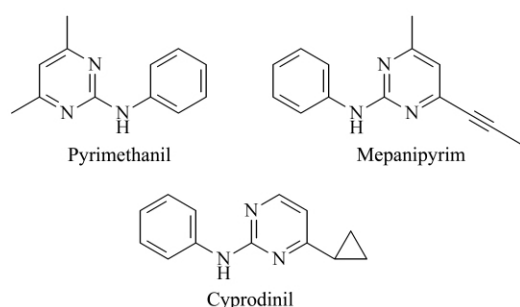


图1 嘧霉胺、嘧菌胺及嘧菌环胺的结构  
Fig. 1 Structures of pyrimethanil, mepanipyrim and cyprodinil

随着各国对农药残留的关注度不断提高,欧盟对于不同类型食品中嘧霉胺最大残留限量规定范围在0.05~20  $\text{mg}/\text{kg}$ 之间<sup>[5]</sup>,加拿大、美国对苹果、海棠、柑橘、枇杷、梨等水果的最大残留限量为14  $\text{mg}/\text{kg}$ <sup>[6]</sup>。我国食品标准规定黄瓜中嘧霉胺的最大残留限量为2  $\text{mg}/\text{kg}$ <sup>[7]</sup>。为确保食品安全,残留分析方

法必不可少。Navarro等<sup>[8]</sup>采用气相色谱-氮磷检测器(NPD)及质谱对葡萄酒、调制酒等酒类中的嘧霉胺、嘧菌环胺进行检测,嘧霉胺及嘧菌环胺的检出限(LOD)均可达到0.01  $\text{mg}/\text{kg}$ 。Aquino等<sup>[9]</sup>采用基质固相分散萃取-气相色谱-质谱法检测香蕉中的嘧霉胺,LOD和定量限(LOQ)分别为0.02  $\text{mg}/\text{kg}$ 和0.05  $\text{mg}/\text{kg}$ 。Navalon等运用顶空固相微萃取及气相色谱-质谱检测法,检测绿色蔬菜、水果<sup>[10]</sup>及土壤<sup>[11]</sup>中嘧霉胺的含量,方法检出限在蔬菜、水果中可达到1.8~2.0  $\text{mg}/\text{kg}$ ,在土壤中可达到0.001  $\text{mg}/\text{kg}$ 。李雪等<sup>[12]</sup>对嘧霉胺残留检测研究现状进行了综述,说明其检测方法主要包括气相色谱法和液相色谱法。在国内,有关嘧菌环胺、嘧菌胺残留分析报道很少,未见有采用液相色谱-串联质谱技术测定嘧啶胺类杀菌剂残留的研究报道。本研究建立了多种食品中嘧啶胺类杀菌剂残留的串联固相萃取(SPE)-液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)测定方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器、试剂与材料

液相色谱-串联质谱系统:API 4000Q质谱仪配Agilent 1200液相色谱仪,Kinetex C<sub>18</sub>色谱柱(50 mm×2.1 mm,2.6  $\mu\text{m}$ ,美国Phenomenex公司);IKA T18 Basic均质器(德国IKA公司);Allegra 64R高速冷冻离心机(美国Beckman公司);ENVI-Carb固相萃取柱(250 mg,3 mL,美国Supelco公司);Florisil固相萃取柱(500 mg,3 mL,美国Biotage公司);C18固相萃取柱(500 mg,3 mL,Dikma公司)。

甲醇、乙腈(色谱纯,美国Tedia公司),其他试剂为分析纯,实验中所用水均为去离子水。嘧霉胺、嘧菌胺、嘧菌环胺标准品(德国Dr. Ehrenstorfer公司)纯度大于98%。

标准溶液的配制:分别称取嘧霉胺、嘧菌胺、嘧菌环胺各10 mg(精确至0.01 mg),以乙腈为溶剂分别配制成100  $\text{mg}/\text{L}$ 标准储备液,于0~4  $^{\circ}\text{C}$ 保存。

实验中根据需要需要用乙腈进行稀释,配制成混合标准溶液。

基体匹配液的配制: 实验中根据需要,用按 1.3.1 节所述提取的样品液对标准储备液进行稀释,现配现用。

## 1.2 供试样品

供试样品为辣椒、茶叶、大米、梨、柚子、胡萝卜、白菜和四季豆。样品来源于当地市场。茶叶、大米样品经粉碎机粉碎,过 20 目筛,混匀,于常温下保存;水果、蔬菜样品取可食部分切碎,混匀,密封于 0~4 °C 保存。

## 1.3 实验步骤

### 1.3.1 提取

称取样品 10 g (精确至 0.01 g) 于 50 mL 的离心管中,分别加入 5 g 无水硫酸钠和 20 mL 乙酸乙酯。在均质器上高速均质提取 2 min,完成后放入超声波清洗器中萃取 5 min,于 4 000 r/min 离心 3 min,取上清液,残渣加 10 mL 乙酸乙酯于 50 mL 离心管重复提取一次,合并两次提取的上清液,氮吹至 1 mL 左右,待净化。

### 1.3.2 净化

将 Florisil SPE 小柱用串接头串联在 ENVI-Carb 小柱下方,用正己烷-丙酮(50:50, v/v) 活化 ENVI-Carb-Florisil 串联固相萃取柱,将待净化液全部上柱,用 20 mL 氮吹管收集过滤液,再用 3 mL 乙酸乙酯-正己烷(50:50, v/v) 溶液洗脱 ENVI-Carb-Florisil 串联固相萃取柱 3 次至该氮吹管中,洗脱液在 45 °C 水浴中氮气吹干。用 1.0 mL 乙酸乙酯定容后,涡旋溶解,用 0.22 μm 有机相滤膜过滤,收集滤液,待测定。

## 1.4 实验条件

### 1.4.1 色谱条件

色谱柱: Phenomenex Kinetex C<sub>18</sub> 柱。流动相: A, 0.1% (v/v) 甲酸水; B, 乙腈; 流速 0.40 mL/min; 流动相梯度洗脱程序: 0~0.10 min, 10% B~80% B; 0.10~5.00 min, 80% B; 5.00~5.10 min, 80% B~10% B; 5.10~10.00 min, 10% B。柱温 30 °C; 进样量 5.0 μL。

### 1.4.2 质谱条件

扫描方式: 电喷雾正离子(ESI+) 扫描; 检测方式: 多反应监测(MRM); 雾化气(氮气) 压力: 0.276 MPa; 喷雾电压: 5.5 kV; 干燥气温度: 550 °C; 干燥气流速: 10 L/min; 后运行时间: 8 min; 定量和定性离子、碰撞能量等参数见表 1。

表 1 嘧啶胺杀菌剂的质谱检测参数  
Table 1 MS/MS parameters of pyrimethanil, mepanipyrim, cyprodinil

Analyte	Precursor ion [M + H] <sup>+</sup> (m/z)	Product ion (m/z)	Collision energy/eV	Declustering potential/V
Pyrimethanil	200.1	107.1*	33.08	80
		183.1	40.88	80
Mepanipyrim	224.0	106.0*	40.02	80
		131.1	33.74	80
Cyprodinil	226.0	108.1*	36.98	90
		133.1	34.07	90

\* quantitative ion.

## 1.5 回收率试验

添加标准溶液于空白样品中(添加水平为 0.1、0.5、1.0 μg/kg), 室温振荡 3 min, 自然风干有机溶剂。按上述步骤和条件(见 1.2~1.4 节)操作, 测定回收率, 每个添加水平进行 10 个平行试验, 计算相对标准偏差(RSD)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 液相色谱-质谱条件的优化

在电喷雾正离子检测模式下对嘧啶胺杀菌剂进行一级质谱分析(Q1 扫描), 得到各杀菌剂的分子离子峰, 即母离子峰(见图 2); 对各杀菌剂的分子离子峰进行二级质谱分析(子离子扫描), 得到碎片离子信息, 即子离子(见图 3); 然后优化各杀菌剂的二级质谱的去簇电压(declustering potential, DP)、碰撞能量(CE) 等参数, 使得分子离子与其产生的特征碎片离子形成的离子对强度达到最大, 得到二级质谱图(见图 3); 按照二级质谱图提供的碎片离子信息, 选择各杀菌剂的定量离子对(嘧霉胺: m/z 200.1/107.1; 嘧菌胺: m/z 224.0/106.0; 嘧菌环胺: m/z 226.1/108.1) 和确证离子对(嘧霉胺: m/z 200.1/183.1; 嘧菌胺: m/z 224.0/131.1; 嘧菌环胺: m/z 226.1/133.1)。各杀菌剂在 MRM 检测模式下的色谱图见图 4。

### 2.2 提取方法的优化

本研究中涉及 8 种基体, 样品来源于厦门当地市场, 选用具有代表性的胡萝卜基体作为实验基质, 分别比较了乙腈、正己烷-丙酮溶液(50:50, v/v) 和乙酸乙酯 3 种提取溶剂对嘧啶胺杀菌剂回收率的影响, 3 种溶剂的提取效果见图 5。研究过程发现, 基体抑制作用对嘧啶胺类杀菌剂的影响较大, 如果用标准工作液进行定量, 回收率低于 50%; 以基体匹配法进行定量, 乙腈、乙酸乙酯溶液的提取效果较好, 回收率均高于 80%。考虑到乙酸乙酯较为容易吹

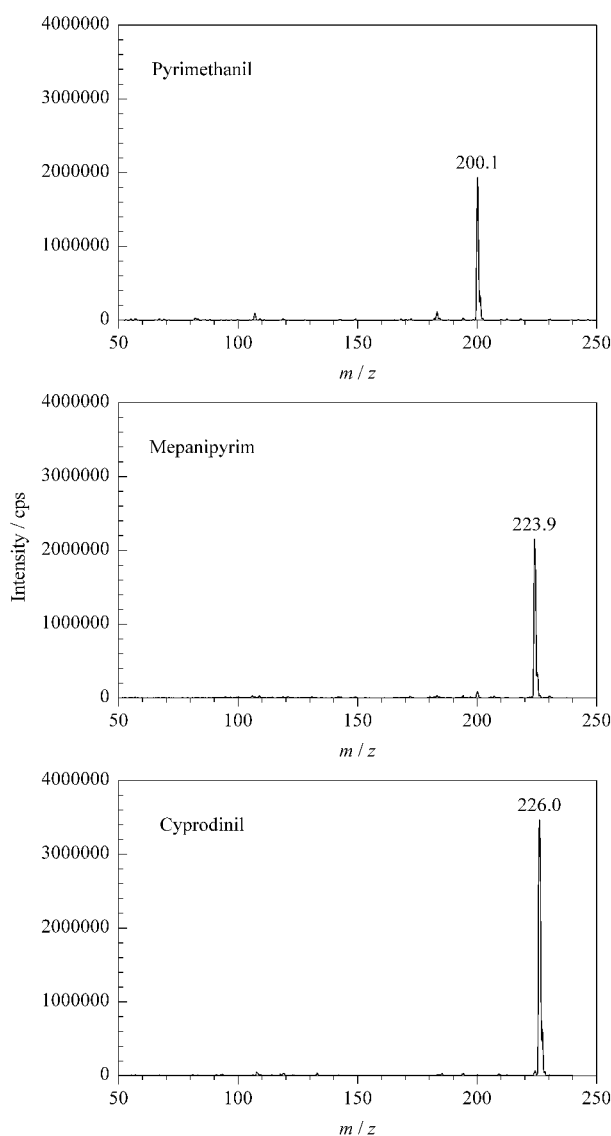


图2 嘧霉胺、啉菌胺及啉菌环胺的母离子扫描图  
Fig. 2 Mass spectra of  $[M+H]^+$  of pyrimethanil, mepanipyrim and cyprodinil

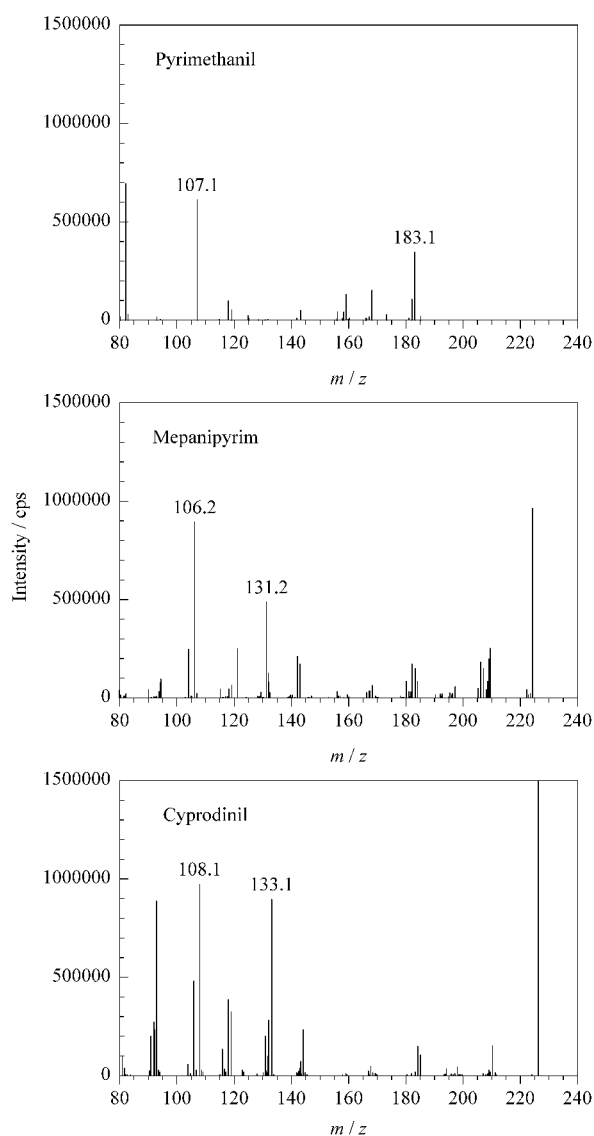


图3 嘧霉胺、啉菌胺及啉菌环胺二级离子碎片扫描图  
Fig. 3 Mass spectra of pyrimethanil, mepanipyrim and cyprodinil in product ion scan

干,有利于后续的净化过程,因此选择乙酸乙酯作为提取溶剂。采用C18柱进行净化研究时,采用乙腈作为提取溶剂,提取液氮吹至5 mL以下后上样至C18柱,用乙酸乙酯进行反相洗脱。

### 2.3 净化方法的优化

固相萃取是常用的净化手段,常用的吸附柱填料有Florisil、C18和石墨化炭黑等。固相萃取与传统的液-液萃取技术相比具有方法操作简单,节约溶剂,分离效果好,选择性高,线性范围宽,有较好的精密度和准确度等优点。本研究比较了ENVI-Carb、C18和Florisil等3种SPE柱对标准溶液的净化效果,结果表明ENVI-Carb、C18和Florisil 3种SPE小柱均能获得90%以上的回收率。

通过在ENVI-Carb、C18及Florisil 3种SPE小

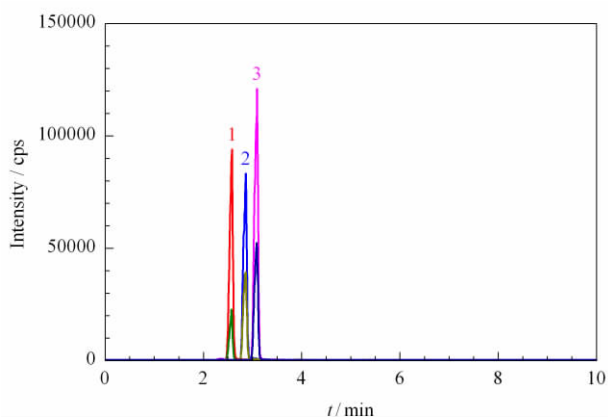


图4 嘧霉胺、啉菌胺及啉菌环胺的MRM色谱图  
Fig. 4 Chromatogram of pyrimethanil, mepanipyrim and cyprodinil in multiple reaction monitoring (MRM) mode

1. pyrimethanil: 10  $\mu\text{g/L}$ ; 2. cyprodinil: 10  $\mu\text{g/L}$ ; 3. mepanipyrim: 10  $\mu\text{g/L}$ .

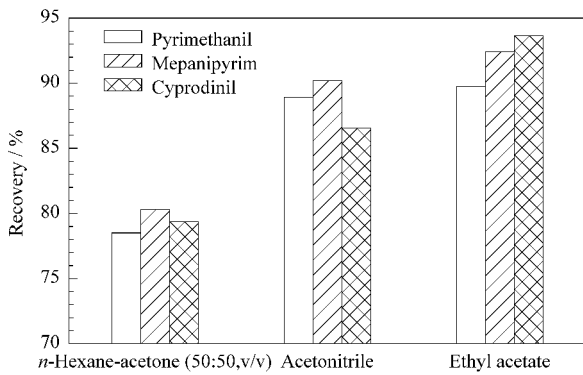


图 5 采用不同提取溶剂所得到的嘧霉胺、啶菌胺、啶菌环胺的回收率

Fig. 5 Recoveries of pyrimethanil, mepanipyrim and cyprodinil with different extraction solvents

柱载入基体匹配液进行回收率研究,发现回收率只有 40%~60%,说明该类杀菌剂受基体抑制效应影响明显,实验表明 ENVI-Carb、C18 及 Florisil 3 种 SPE 小柱单独使用时均无法有效地排除基体干扰,用乙腈配制的标准溶液进行定量时回收率较差。采用 ENVI-Carb 与 Florisil 串联对基体匹配液进行净化,净化后样品获得满意的回收率,基质中添加的嘧啶胺类杀菌剂经不同 SPE 柱净化后的回收率见图 6。研究表明串联 SPE 小柱能去除大部分的色素及杂质,有效减少基体抑制,净化效果好,回收率高。因此随后的研究均采用 ENVI-Carb 与 Florisil 串联进行净化处理。尚雪波等<sup>[13]</sup>采用石墨化炭黑-氨基固相萃取方法净化样品,检测大白菜中的嘧霉胺,回收率达到 100.55%,本方法获得相似的回收率。净化过程:先用正己烷-丙酮(50:50, v/v)活化串联 SPE 柱,载入提取的浓缩液,再用 3 mL 乙酸乙酯-正己烷(50:50, v/v)溶液洗脱串联 SPE 小柱 3 次至 20 mL 氮吹管中,在 45 °C 水浴中氮气吹至干,用乙腈定容至 1.0 mL 待检测。

2.4 方法的线性范围、检出限及定量限

将嘧啶胺混合标准溶液分别稀释成质量浓度为 1, 2, 5, 10 和 20 μg/L 的标准工作溶液,在优化的色谱和质谱条件下进行测定,以嘧啶胺杀菌剂各组分质量浓度为横坐标,定量离子对的峰面积为纵坐标作图,其线性方程、相关系数见表 2。由表 2 中的数据可看出,各分析物标准曲线的相关系数均大于 0.999 0,表明目标分析物质量浓度在 1~20 μg/L 内具有较好的线性关系。如检测样品中待测杀菌剂浓度超过该线性范围,可适当稀释后检测,稀释倍数较大时,背景干扰可忽略。

检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 采用向空白样品中逐级降低加标浓度的方法来确定。以 3 倍信噪

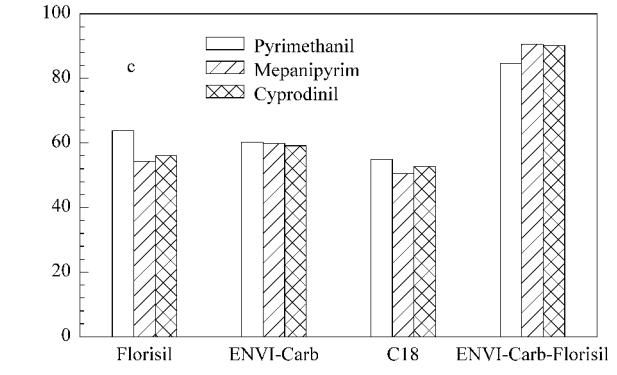
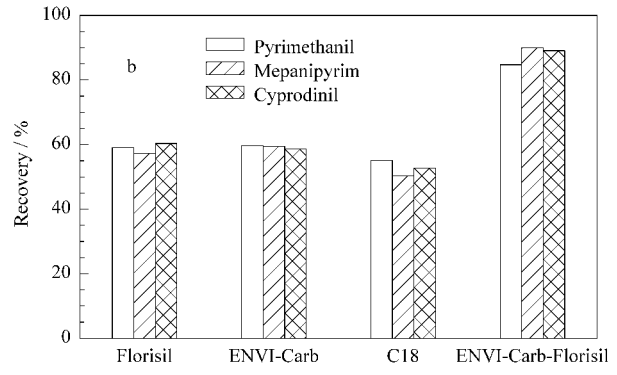
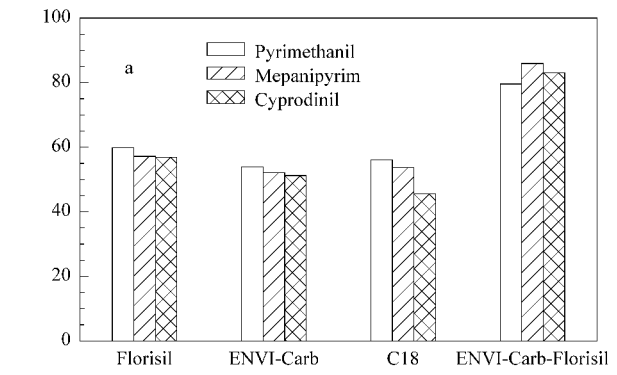


图 6 采用不同 SPE 柱净化样品后嘧霉胺、啶菌胺及啶菌环胺的回收率

Fig. 6 Recoveries of pyrimethanil, mepanipyrim and cyprodinil in the sample purified by different SPE columns

Spiked levels: a. 0.1 μg/kg; b. 0.5 μg/kg; c. 1.0 μg/kg.

表 2 嘧霉胺、啶菌胺、啶菌环胺的线性方程、检出限和定量限  
Table 2 Linear equations, limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ) for pyrimethanil, mepanipyrim and cyprodinil

Analyte	Linear equation	r <sup>2</sup>	LOD/ (μg/kg)	LOQ/ (μg/kg)
Pyrimethanil	Y = 12800X - 845	0.9990	0.03	0.1
Mepanipyrim	Y = 12400X - 2180	0.9990	0.03	0.1
Cyprodinil	Y = 8130X - 1090	0.9990	0.03	0.1

Linear range: 1~20 μg/L. Y: peak area; X: mass concentration, μg/L.

比 (S/N = 3) 对应的目标物浓度作为检出限,以 S/N = 10 对应的目标物浓度作为定量限,检出限和定量限结果见表 2。本方法的检出限为 0.03 μg/kg,低

于文献<sup>[8-13]</sup>中的检出限,能满足国内外食品中嘧啶胺类杀菌剂残留限量检测的要求。

### 2.5 方法的准确度和精密度

在10 g(精确到0.01 g)胡萝卜等8种食品样品中进行添加回收试验,每个基体的添加水平分别为1.5和10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,每个添加水平做10个平行样品,

其回收率数据及其RSD见表3。从空白样品与添加样品的谱图看,分析目标物与基体杂质的分离好,不受基体杂质干扰。8种基质中嘧霉胺、啉菌胺、啉菌环胺的回收率为73.2%~98.7%,RSD小于10%。该方法的回收率和RSD均符合残留检测标准<sup>[14,15]</sup>要求。

表3 8种样品中嘧啶胺类杀菌剂的加标回收率和RSD ( $n=10$ )  
Table 3 Recoveries and relative standard deviations (RSD) of pyrimethanil, mepanipyrim, cyprodinil in 8 kinds of samples ( $n=10$ )

Analyte	Spiked/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Pyrimethanil		Mepanipyrim		Cyprodinil	
		Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
Pepper	0.1	89.9	5.4	76.1	6.6	73.2	4.5
	0.5	93.4	5.2	77.0	4.2	79.9	5.6
	1.0	93.9	5.1	75.1	8.6	76.3	6.3
Tea	0.1	91.7	6.8	80.3	5.4	78.3	4.5
	0.5	90.6	2.8	78.2	5.0	74.3	3.8
	1.0	96.2	3.4	74.4	4.9	75.1	5.2
Rice	0.1	90.8	3.6	91.9	6.4	97.0	6.8
	0.5	94.7	6.0	97.4	5.5	95.3	7.1
	1.0	93.9	4.2	93.0	6.1	94.5	3.2
Pear	0.1	89.8	3.1	90.2	3.8	92.2	4.4
	0.5	96.7	4.1	96.6	5.0	92.5	5.6
	1.0	91.4	2.7	96.2	2.4	93.4	4.1
Pomelo	0.1	92.8	2.8	89.7	3.7	91.6	4.4
	0.5	94.1	2.4	88.8	4.0	90.7	4.6
	1.0	93.8	3.7	87.5	6.2	95.0	7.5
Carrot	0.1	92.1	4.1	93.3	6.1	90.3	6.9
	0.5	90.3	2.7	92.8	7.0	91.1	4.3
	1.0	92.7	3.8	94.4	6.5	92.5	5.8
Cabbage	0.1	90.3	5.4	91.6	4.6	89.6	4.9
	0.5	91.3	6.0	93.2	5.2	95.2	5.8
	1.0	96.5	5.4	90.9	4.8	92.9	7.4
Pea	0.1	88.4	5.7	91.1	5.1	97.1	3.9
	0.5	89.3	3.2	94.5	7.8	94.2	4.1
	1.0	90.0	3.5	98.7	6.8	93.9	6.0

### 2.6 实际样品的检测

对90份茶叶、30份豌豆、40份大米、150份胡萝卜、70份辣椒样品进行检测,检出辣椒中嘧霉胺

阳性样品17例,胡萝卜中嘧霉胺阳性样品2例。其中一个辣椒阳性样品中嘧霉胺的含量为0.5  $\text{mg}/\text{kg}$ ,其余待测物质未检出,其色谱图见图7。

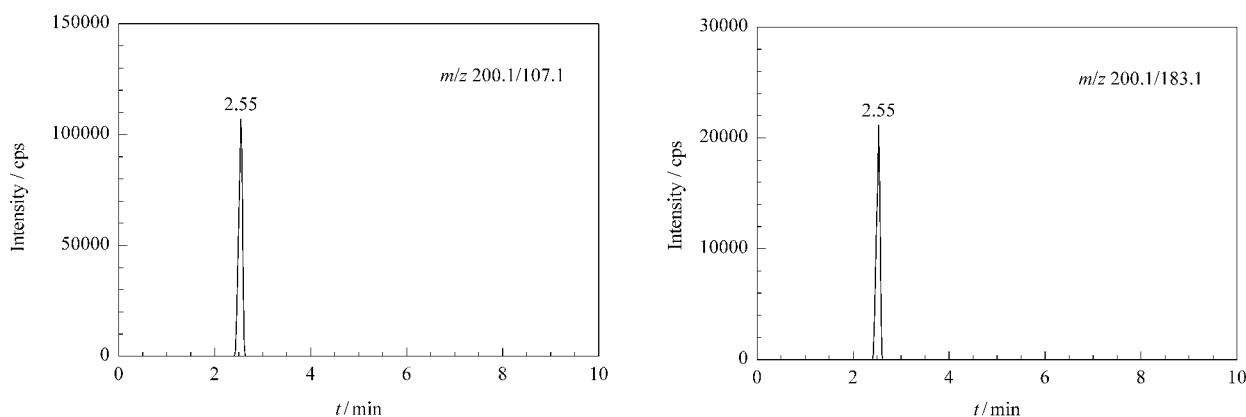


图7 含嘧霉胺的辣椒阳性样品的MRM色谱图  
Fig. 7 Chromatograms of pyrimethanil in a positive pepper sample in MRM mode

### 3 结论

本文建立了液相色谱-串联质谱分析食品基质中嘧啶胺类杀菌剂农药残留的方法。样品用乙酸乙酯提取,然后用 ENVI-Carb-Florisil 串联固相萃取柱净化,降低了基质效应,最后进入 HPLC-MS/MS 中测定分析,利用外标法直接定量。对厦门市场上的 380 份食品样品进行了检测,测得其中 19 份样品中有嘧啶胺残留。结果表明,该方法灵敏度高,回收率好,能满足日常生活食品样品中嘧啶胺类杀菌剂残留的测定要求。

#### 参考文献:

- [1] Liu C L. Pesticides (刘长令. 农药), 1995, 34(8): 25
- [2] Ma Z H, Ye Z Y. Pesticide Science and Administration (马忠华, 叶钟音. 农药科学与管理), 1997(1): 30
- [3] Nagata T, Masuda K, Maeno S, et al. Pest Manag Sci, 2003, 60: 399
- [4] Ma Z H, Ye Z Y. Translated Collection of Pesticide (马忠华, 叶钟音. 农药译丛), 1997, 19(3): 11
- [5] European Food Safety Authority (EFSA). EFSA Journal, 2011, 9(11): 2454. (2011-11-21). <http://www.efsa.europa.eu/efsa-journal>
- [6] Pest Management Regulatory Agency, Health Canada. Proposed Maximum Residue Limit-PMRL 2010-13. [2012-5-24]. [http://hc-sc.gc.ca/cps-spc/alt\\_formats/pacrb-dgapcr/pdf/pest/part/consultations/pmrl-lmrp/pmrl2007-12-eng.pdf](http://hc-sc.gc.ca/cps-spc/alt_formats/pacrb-dgapcr/pdf/pest/part/consultations/pmrl-lmrp/pmrl2007-12-eng.pdf)
- [7] NY 1500. 1. 1 - 1500. 30. 4-2007
- [8] Navarro S, Barba A, Navarro G, et al. J Chromatogr A, 2000, 882: 221
- [9] Aquino A, Navickiene S. Chromatographia, 2009, 70: 1265
- [10] Navalon A, Prieto A, Araujo L, et al. J Chromatogr A, 2002, 975: 355
- [11] Navalon A, Prieto A, Araujo L, et al. Anal Bioanal Chem, 2004, 379: 1100
- [12] Li X, Xianmisiya T Y P. Xinjiang Agricultural Science and Technology (李雪, 仙米斯娅·塔伊普. 新疆农业科技), 2009(5): 12
- [13] Shang X B, Zhang J H, Shan Y, et al. Hunan Agricultural Sciences (尚雪波, 张菊华, 单杨, 等. 湖南农业科学), 2011(1): 91
- [14] SN/T 0001-1995
- [15] The Commission of the European Communities Commission Decision. 2002/657/EC. [2012-05-19]. [http://eur-lex.europa.eu/smartapi/cgi/sga\\_doc?smartapi!celexapi!prod!CELEXnumdoc&lg=EN&numdoc=32002D0657&model=gui-chett](http://eur-lex.europa.eu/smartapi/cgi/sga_doc?smartapi!celexapi!prod!CELEXnumdoc&lg=EN&numdoc=32002D0657&model=gui-chett)