

◆ 残留与环境 ◆

超高效液相色谱-串联质谱法测定花椰菜中 氯虫苯甲酰胺和多杀霉素的残留

崔家榕^{1,2}, 董丰收^{2*}, 徐军², 吴小虎², 潘兴鲁², 郑永权²

(1. 天津农学院园艺园林学院, 天津 300384; 2. 植物病虫害综合治理全国重点实验室, 中国农业科学院植物保护研究所, 北京 100193)

摘要:本研究建立了一种运用超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)快速检测花椰菜中氯虫苯甲酰胺和多杀霉素残留的方法。样品经乙腈提取后用 N -丙基乙二胺(PSA)和石墨化碳黑(GCB)净化,流动相为乙腈和水溶液,梯度洗脱。采用电喷雾正离子(ESI^+)电离,多反应监测模式(MRM)进行定量分析,基质匹配标准曲线外标法定量。结果表明,氯虫苯甲酰胺、多杀霉素A和多杀霉素D的定量限(LOQ)分别为0.050、0.039、0.011 mg/kg。在0.05~0.5 mg/mL范围内,氯虫苯甲酰胺、多杀霉素A和多杀霉素D的质量浓度与峰面积间线性关系良好($R^2 > 0.99$)。3种药剂在花椰菜中的回收率为96%~107%之间,相对标准偏差(RSD)在1.4%~8.4%之间。该方法简单、快速,灵敏度及正确度高,可满足花椰菜中氯虫苯甲酰胺和多杀霉素残留的检测要求。

关键词:超高效液相色谱-串联质谱;花椰菜;氯虫苯甲酰胺;多杀霉素;农药残留

中图分类号:TQ 450.7 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2023.05.011

Determination of Chlorantraniliprole and Spinosad Residues in Cauliflower Using Ultra-high Performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry

CUI Jiarong^{1,2}, DONG Fengshou^{2*}, XU Jun², WU Xiaohu², PAN Xinglu², ZHENG Yongquan²

(1. College of Horticulture and Landscape, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China; 2. Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, State Key Laboratory for Biology of Plant Diseases and Insect Pests, Beijing 100193, China)

Abstract: A rapid method for analyzing chlorantraniliprole and spinosad residues in cauliflower was developed by using ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). Cauliflower was extracted with acetonitrile and cleaned up with N -propyl ethylenediamine (PSA) and graphitized carbon black (GCB). Acetonitrile and water were used as mobile phase. Electrospray ionization in positive ion mode was selected, the detection mode was multi-reaction monitoring, and the external standard method was used for quantification. The method showed that the limit of quantification (LOQ) of chlorantraniliprole, spinosad A and spinosad D was 0.050, 0.039 mg/kg and 0.011 mg/kg. There was a good linear relationship between the mass concentration and peak area of the three tested compounds ($R^2 > 0.99$) in the range of 0.05-0.5 mg/mL. The average recoveries were 96%-107% in the cauliflower samples, with relative standard deviations (RSD) of 1.4%-8.4%. The method is simple, rapid, sensitive, and accurate, which meets the requirement of the determination of chlorantraniliprole and spinosad residues in cauliflower.

Key words: UPLC-MS/MS; cauliflower; chlorantraniliprole; spinosad; residue

收稿日期:2023-05-20

基金项目:国家自然科学基金(31872004)

作者简介:崔家榕(1997—),女,河南焦作人,硕士研究生,研究方向为农药残留检测。E-mail: cuijiarongjd@163.com

通信作者:董丰收(1974—),男,河南沁阳人,博士,研究员,从事农药残留分析技术研究。E-mail: dongfengshou@caas.cn

花椰菜 (*Brassica oleracea* var. *botrytis* Linnaeus) 是十字花科、芸薹属植物野甘蓝的变种,在我国广泛种植^[1]。在花椰菜种植期间,斜纹夜蛾、甜菜夜蛾、小菜蛾等害虫的发生频率高,为害损失大^[2-6]。氯虫苯甲酰胺 (Chlorantraniliprole, CAP) 属双酰胺类杀虫剂,通过激活昆虫靶标中的鱼尼丁受体,使细胞内外的钙离子失衡,影响肌肉收缩^[7],该产品对鳞翅目害虫的控制效果好、持效期长^[8-9],对花椰菜田小菜蛾幼虫具有良好的防治效果^[10]。多杀霉素 (Spinosad) 又称多杀菌素,活性成分为多杀霉素A和多杀霉素D组成的混合物,是刺糖多孢菌在培养介质下经有氧发酵后产生的次级代谢产物,是一种大环内酯类无公害的高效生物杀虫剂,作用于昆虫的乙酰胆碱受体,可以使靶标昆虫如鳞翅目幼虫、蓟马和食叶性甲虫迅速死亡^[11-12]。将氯虫苯甲酰胺和多杀霉素进行混配,可有效防治花椰菜生产中的常见虫害,保证花椰菜的产量和品质^[13-14]。但是,由于农药滥用或不规范施用,可能导致两种农药在花椰菜中残留超标,对人类健康产生潜在威胁。所以,开发花椰菜中氯虫苯甲酰胺和多杀霉素的残留分析方法对监督和规范这两种杀虫剂在花椰菜上的使用和保障农产品安全具有重要意义。

根据GB 2763—2021《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》^[15]规定,氯虫苯甲酰胺和多杀霉素在花椰菜中没有制定具体限量规定,仅制定了其组限量,氯虫苯甲酰胺即在芸薹属类蔬菜(芥蓝、菜薹除外)的最大残留限量为2 mg/kg,多杀霉素在芸薹属类蔬菜的最大残留限量为2 mg/kg。关于多杀霉素和氯虫苯甲酰胺的残留检测方法有高效液相色谱法^[16-17]、免疫法^[18]以及超高效液相色谱质谱联用法^[19-20]。其中有有关对花椰菜中氯虫苯甲酰胺、多杀霉素残留的单一农药残留的检测分析的研究报道^[21-24],但对多杀霉素和氯虫苯甲酰胺在花椰菜上的同时检测方法还未见报道。检测方法的更新迭代,制约着花椰菜中农药残留监测的效率。其中,QuEChERS前处理方法具有迅速、简单、廉价、有效、稳定、安全的优点^[25]。本研究采用QuEChERS前处理方法,结合UPLC-MS/MS技术,建立了同时测定花椰菜中氯虫苯甲酰胺和多杀霉素残留量的分析方法,并对北京和湖南2地田间花椰菜样品进行农药残留检测为花椰菜中氯虫苯甲酰胺和多杀霉素残留监测提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

SCIEX TRIPLE QUAD 4500超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱仪,美国AB SCIEX公司;CK-2000高通量组织研磨仪,Thmorgon公司;SI-0246漩涡混合器,美国Scientific Industries;TDZ5-WS台式高速离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;BSA224S-CW电子分析天平(精确到0.01 mg),赛多利斯公司;PL601-L梅特勒电子天平(精确到0.1 g),梅特勒-托利多公司。

氯虫苯甲酰胺标准品(纯度97.28%),Dr.Ehrens-torfer;多杀霉素标准品(纯度99.6%,多杀霉素A与多杀霉素D的比例为77.1:22.9),国家农药质量监督检验中心;10%多杀·氯虫苯甲酰胺悬浮剂,开封一田生物科技有限公司;乙腈(色谱纯),默克股份有限公司;乙腈、甲醇(分析纯),北京市通广精细化工公司;纯净水,广州屈臣氏食品饮料有限公司;N-丙基乙二胺(PSA)、十八烷基键合硅胶吸附剂(C₁₈)、石墨化碳黑(GCB)和Filter Unit滤膜(0.22 μm),天津博纳艾杰尔科技有限公司;乙腈、无水硫酸镁和氯化钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 田间试验设计

试验分别在北京市和湖南省长沙市进行,设置空白对照区及试验区,每小区面积不少于50 m²。设置10%多杀·氯虫苯甲酰胺悬浮剂有效成分施药剂量为45 g/hm²,采用叶面喷雾施药1次。于施药后5、7 d,采用随机法采样。每个小区选取不少于12株无明显病虫害的花椰菜,随机采集两份至少2 kg的独立样品。花椰菜样品切成1 cm小块,缩分混匀后于-18℃保存备用,每份留样150 g。

1.3 分析方法

1.3.1 样品的前处理

称取10.0 g(精确到0.01 g)花椰菜基质于50 mL离心管中,加入10 mL乙腈(分析纯),1 300 r/min振荡10 min,加入3.0 g氯化钠,1 300 r/min振荡10 min,4 000 r/min离心5 min。取离心后上清液1.5 mL,转移至2 mL离心管(预装10 mg GCB+50 mg PSA+150 mg无水硫酸镁),涡旋匀浆3 min,5 000 r/min离心5 min,将上清用0.22 μm有机膜过滤后入瓶待测。

1.3.2 检测条件

色谱条件:AB Sciex 4500高效液相色谱质谱

仪, Triple Quad 4500 型色谱柱: ACQUITY UPLC HSS T3 (50 mm × 2.1 mm, 1.8 μm, Waters 公司)。流动相 A 为水溶液, B 为乙腈, 梯度洗脱(表 1)。

表 1 色谱梯度洗脱流动相组成表

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	90	10
0.5	90	10
1.5	10	90
3.5	10	90
4.5	90	10
5.0	90	10

质谱条件: 电喷雾离子源 (ESI⁺); 多反应监测模式 (MRM); 离子化电压 5 500 V; 离子源温度 550℃; 喷雾气 (GS1) 0.41 MPa; 辅助加热气 (GS2) 0.41 MPa。其他质谱参数见表 2。

表 2 氯虫苯甲酰胺、多杀霉素 A 和多杀霉素 D 的质谱检测参数

名称	保留时间/min	碰撞离子对 (m/z)	去簇电压/V	碰撞能/eV
氯虫苯甲酰胺	2.47	483.9/452.9	137.0	31.0
		483.9/285.9*	137.0	35.0
多杀霉素 A	2.40	732.6/142.2	137.0	40.0
		732.6/189.2*	137.0	42.0
多杀霉素 D	2.41	746.6/142.2	137.0	40.0
		746.6/189.2*	137.0	42.0

注: *为定量离子。

1.4 标准溶液配制及标准曲线绘制

分别称取适量的氯虫苯甲酰胺、多杀霉素标准品, 用色谱纯乙腈溶解, 配制成 1 000 mg/L 标准溶液, 并等比例混合稀释得到 100 mg/L 混标溶液。取不含待测物的花椰菜样品, 按 1.3.1 节的前处理方法制得空白基质溶液。将 100 mg/L 混标溶液用乙腈和花椰菜基质空白提取液稀释成 0.05、0.1、0.2、0.5、1、2 mg/kg 和 5 mg/kg 浓度的溶剂匹配标准工作溶液和基质匹配标准工作溶液, 分别按 1.3.2 节的质谱条件进行测定, 以质量浓度 (x) 为横坐标, 定量离子峰面积 (y) 为纵坐标, 绘制标准曲线。

1.5 方法的正确度和精密度测定

根据 NY/T 788—2018《农作物中农药残留准则》规定, 添加水平应包括农药最大残留限量 MRL 值和检测方法的定量限 LOQ^[26]。分别在花椰菜空白样品中添加氯虫苯甲酰胺标准溶液和多杀霉素标准溶液, 添加质量浓度分别为 0.05、2.5 mg/kg, 每个添

加水平 5 次重复, 按照 1.3.1 节中的方法进行处理, 并在 1.3.2 节中的色谱条件下测定。计算回收率和相对标准偏差。

1.6 基质效应分析

基质常常对分析物的分析过程有显著的干扰, 基质效应 (Matrix effect, ME) 的存在会影响残留农药的定量分析, 按式 (1) 计算 ME^[27]。

ME= 基质匹配标准曲线斜率 / 溶剂标准曲线斜率 (1)

当 ME > 1.1 时, 为基质增强效应; ME < 0.9 时, 为基质减弱效应, 而当 0.9 < ME < 1.1 时, 基质效应不明显^[28]。

2 结果与分析

2.1 检测条件优化

选用水-乙腈分别配成不同体积比的流动相, 反复进样筛选, 得到不同的分离效果。经对比, 当流动相为 V_水: V_{乙腈} = 10: 90 时, 样品中氯虫苯甲酰胺、多杀霉素 A 和多杀霉素 D 3 种目标物与杂质有较好的分离效果, 且目标化合物均在 5 min 内实现有效分离, 保留时间分别为 2.47、2.40 min 和 2.41 min (图 1)。

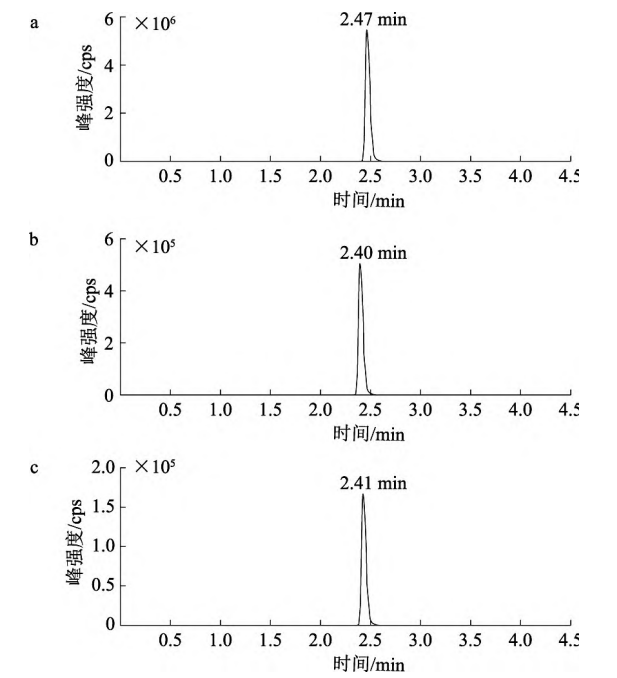


图 1 氯虫苯甲酰胺 (a)、多杀霉素 A (b) 和多杀霉素 D (c) 的典型色谱图

为得到氯虫苯甲酰胺和多杀霉素的最佳仪器响应和分离效果, 采用 1 mg/L 混合标准溶液作为工作溶液, 在电喷雾离子源 (ESI⁺) 下进行全扫描 (m/z 300~900)。结果表明: 正离子扫描模式下氯虫苯甲

酰胺、多杀霉素A和多杀霉素D的母离子峰明显且稳定,3种化合物均具有较好的电离效果。

2.2 方法的线性范围、基质效应和定量限

用溶剂标准溶液及基质匹配标准溶液进样得到的标准曲线来评估方法的线性范围及其相关性(表3)。在0.05~5 mg/kg范围内,氯虫苯甲酰胺和多杀霉素的线性关系良好($R^2>0.99$)。与溶剂中的标准品相比,基质可能影响目标化合物的电离,并降低或增强农药响应值,导致精密度和正确度降低。基质效应来源于基质中不易挥发的共洗脱成分与目标分析物在喷雾液滴转移到气态离子过程发生竞争,不同类型的农药、基质和样品前处理方式都

可能对基质效应产生影响^[29]。花椰菜中多杀霉素的两种组分多杀霉素A和多杀霉素D的ME值分别为1.99和1.77,具有基质增强效应。氯虫苯甲酰胺在花椰菜中的ME值为0.36,具有基质减弱效应(表3)。基质效应的差异可能与两种化合物的极性差异有关,极性较高的氯虫苯甲酰胺会集中在液滴的水相内部而不会留在表面,因此化合物的表面张力较低,倾向于产生更多的离子抑制^[30]。本研究采用基质匹配标准溶液校正法对基质效应进行了补偿,以提高定量准确性。以最低添加水平确定定量限(LOQ),氯虫苯甲酰胺、多杀霉素A、多杀霉素D的LOQ分别为0.05、0.039 mg/kg和0.011 mg/kg。

表 3 多杀霉素和氯虫苯甲酰胺的线性回归方程、相关系数、定量限和基质效应

化合物	基质	线性回归方程	相关系数 R^2	LOQ/(mg·kg ⁻¹)	基质效应ME
多杀霉素A	乙腈	$y=1\,550\,247.164\,6x+146\,727.942\,7$	0.995 7	0.039	1.99
	花椰菜	$y=3\,084\,689.489\,3x+109\,037.095\,2$	0.990 8		
多杀霉素D	乙腈	$y=1\,662\,469.221\,8x+49\,554.005\,0$	0.994 8	0.011	1.77
	花椰菜	$y=2\,935\,892.882\,7x+10\,225.533\,9$	0.994 3		
氯虫苯甲酰胺	乙腈	$y=14\,872\,519.715\,0x+1\,295\,824.823\,5$	0.991 3	0.050	0.36
	花椰菜	$y=5\,402\,754.5x+665\,304$	0.993 5		

2.3 方法的正确度与精密度

通过回收率试验评估方法的正确度和精确度。正确度用回收率来体现,精确度用不同重复之间回收率的相对标准偏差(RSD)来评估。在0.05、2 mg/kg和5 mg/kg 3个添加水平下,氯虫苯甲酰胺在花椰菜样品中的回收率为101.6%~106.9%,RSD为1.9%~4.3%;多杀霉素A的回收率为96.1%~105.7%,RSD为1.5%~7.9%;多杀霉素D的平均回收率为97.2%~106.8%,RSD为1.4%~8.4%(表4),根据我国农药残留试验准则,当添加浓度在0.01~0.1 mg/kg,回收率要求为70%~120%,RSD≤20%^[26]。均符合农药残留测定的要求。结果表明检测方法正确度和精密度良好。

2.4 实际样品检测

利用1.3节中建立的方法,通过乙腈提取,UPLC-MS/MS检测采集自北京市和湖南省长沙市2地的16份花椰菜样品中的氯虫苯甲酰胺和多杀霉素残留。结果发现,10%多杀·氯虫苯甲酰胺悬浮剂按推荐剂量(675 g/hm²),在花椰菜上施药5 d后,氯虫苯甲酰胺在花椰菜上的残留量为<0.05~0.70 mg/kg、多杀霉素A和多杀霉素D在花椰菜上的残留量<LOQ;距最后一次施药后7 d,氯虫苯甲酰胺、多杀霉素A和多杀霉素D在花椰菜上的残留量均<LOQ。

表 4 花椰菜中氯虫苯甲酰胺、多杀霉素 A 和多杀霉素 D 的添加回收率及相对标准偏差

化合物	添加水平/(mg·kg ⁻¹)	回收率/%	相对标准偏差/%
氯虫苯甲酰胺	0.05	101.6	4.3
	2	102.0	3.4
	5	106.9	1.9
多杀霉素A	0.039	96.1	7.9
	1.542	104.2	2.3
	3.855	105.7	1.5
多杀霉素D	0.011	97.2	8.4
	0.458	103.5	3.1
	1.145	106.8	1.4

3 结论

建立了一种高效液相色谱-串联质谱检测花椰菜中氯虫苯甲酰胺和多杀霉素残留的分析方法。该检测方法在0.05~5 mg/L范围内,线性关系良好($R^2>0.99$)。在3个添加水平下,该方法正确性和精密度好,灵敏度高,能满足花椰菜中氯虫苯甲酰胺和多杀霉素残留的检测要求,对花椰菜中氯虫苯甲酰胺和多杀霉素残留量的同时检测具有一定的借鉴意义。与目前相关的标准及其他文献报道的氯虫苯甲酰胺或多杀霉素的检测方法相比,本试验将

QuEChERS快速前处理技术应用于花椰菜中氯虫苯甲酰胺和多杀霉素的残留分析,确保了正确性和精密度,与Abhijit Kar等^[1]所建立的方法相比,该方法简化了前处理过程,具有操作简便、检测结果准确等优点,可用于大批量的日常分析检测。

参考文献

- [1] 李素文,赵前程,孙德岭,等. 国内外花椰菜种植面积及产量变化趋势[J]. 中国蔬菜, 2005 (3): 36-37; 62.
- [2] 王学平,杨玉洁,丁旭,等. 花椰菜田斜纹夜蛾卵田间分布型与抽样技术[J]. 植物保护, 2005, 31(5): 67-69.
- [3] 丁晓丽,杨燕涛. 斜纹夜蛾防治药剂筛选试验小结 [J]. 现代农药, 2006, 5(1): 42-43.
- [4] 戴旭东,翟勤. 4种杀虫剂对花椰菜甜菜夜蛾和斜纹夜蛾的防治效果[J]. 安徽农学通报, 2023, 29(2): 109-112.
- [5] MAHENDRAN B, SHARMA R K, SINHA S R. Strategies for insect management in cauliflower (*Brassica oleraceae* var. *botrytis*) through habitat intervention [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences India Section B, Biological Sciences, 2018, 88(1): 305-311.
- [6] SUN H Z, ZHOU L, ZHANG X Z, et al. Residue dissipation and dietary exposure risk assessment of methoxyfenozide in cauliflower and tea via modified QuEChERS using UPLC/MS/MS[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2020, 100(6): 2358-2363.
- [7] CABONI P, SARAIS G, ANGIONI A, et al. Liquid chromatography-tandem mass spectrometric ion-switching determination of chlorantraniliprole and flubendiamide in fruits and vegetables [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56 (17): 7696-7699.
- [8] 李洪权,柏玉冰,鲁翠香,等. UPLC-MS/MS测定叶下珠中氯虫苯甲酰胺和氟虫双酰胺的残留量[J]. 中南药学, 2022, 20(11): 2621-2625.
- [9] 于居龙,张国,缪康,等. 氯虫苯甲酰胺拌种对稻纵卷叶螟的防治效果及安全性评价[J]. 农药学报, 2019, 21(3): 300-308.
- [10] 王品舒,岳瑾,袁志强,等. 10种杀虫剂对花椰菜田小菜蛾的防治效果[J]. 现代农药, 2017, 16(5): 53-56.
- [11] 简秋,朱光艳,郑尊涛. 多杀霉素在甘蓝和土壤中的残留分析及消解动态[J]. 农药, 2015, 54(1): 51-52; 65.
- [12] 李雅,何燕,韩丙军,等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定豇豆和土壤中啮虫酰胺和多杀霉素的残留[J]. 农药, 2018, 57(4): 286-289.
- [13] 李雅珍,王志良. 不同药剂防治花菜甜菜夜蛾的田间药效试验 [J]. 长江蔬菜, 2012(10): 65-66.
- [14] 王爱东,江新林. 多杀霉素5%悬浮剂防治花椰菜小菜蛾药效试验[J]. 农药科学与管理, 2015, 36(4): 51-53.
- [15] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 中华人民共和国农业农村部, 国家市场监督管理总局. GB 2763—2021 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S] 北京: 中国农业出版社, 2021.
- [16] SHALABY A A, EL-SHEIKH E A, REFAAT A M, et al. Residue analysis and associated risk assessment of hexythiazox and spinosad applied on strawberry plants [J]. Egyptian Journal of Chemistry, 2022, 65(11): 489-498.
- [17] MALHAT F, ABDALLAH H, HEGAZY I. Dissipation of chlorantraniliprole in tomato fruits and soil[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2012, 88(3): 349-351.
- [18] LEI X L, XU X X, WANG L, et al. Quantitative and rapid detection of spinosad and spinetoram by a gold nanoparticle-based immunostrip[J]. Analytical Methods, 2022, 14(20): 2026-2034.
- [19] LIN H, WEN W, LI Z, et al. Dissipation and dietary exposure risk assessment of spinosad, thiocyclam, and its metabolite nereistoxin in cucumber and groundwater for different population groups [J/OL]. Biomedical Chromatography :2023, 37 (9): e5659. DOI: 10.1002/bmc.5659.
- [20] LI X, TU M, YANG B, et al. Chlorantraniliprole in foods: determination, dissipation and decontamination [J/OL]. Food Chemistry, 2023, 406: 135030. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.135030.
- [21] 占绣萍,马青,余淑红,等. 液相色谱法测定蔬菜中氟啶虫酰胺等6种杀虫剂残留[J]. 现代农药, 2013, 12(4): 36-39.
- [22] 朱烈,周宏,许敏球. 甘蓝和花菜中氯虫苯甲酰胺的残留与消解动态[J]. 浙江农业科学, 2014(8): 1244-1246.
- [23] MANDAL K, JYOT G, SINGH B. Dissipation kinetics of spinosad on cauliflower (*Brassica oleracea* var. *botrytis*. L.) under subtropical conditions of Punjab, India[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2009, 83(6): 808-811.
- [24] 雷琪,于福利,王素琴,等. 多杀霉素在花椰菜中的残留量分析与评价[J]. 农药, 2016, 55(5): 374-376.
- [25] 刘亚伟,董一威,孙宝利,等. QuEChERS在食品中农药多残留检测的应用研究进展[J]. 食品科学, 2009, 30(9): 285-289.
- [26] 中华人民共和国农业农村部农药检定所. NY/T 788—2018 中国标准书号. 农作物中农药残留试验准则[S]. 北京: 中国农业出版社, 2018.
- [27] 朱峰,曾雪,陈明贵,等. 噻虫胺在马铃薯上的残留及消解动态研究[J]. 现代农药, 2019, 18(4): 45-47.
- [28] 冯立志,潘金菊,李瑞娟,等. 灭蝇胺在莴笋和油麦菜中残留消解及膳食风险评估[J]. 现代农药, 2020, 19(3): 30-34; 38.
- [29] LI Y, LIU X G, WU X H, et al. Simultaneous determination of flupyradifurone and its two metabolites in fruits, vegetables, and grains by a modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method using ultra high performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry[J]. Journal of Separation Science, 2016, 39(6): 1090-1098.
- [30] ANTIGNAC J P, DE WASCH K, MONTEAU F, et al. The ion suppression phenomenon in liquid chromatography-mass spectrometry and its consequences in the field of residue[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 529: 129-136.
- [31] KAR A, MANDAL K, SINGH B. Decontamination of Chlorantraniliprole Residues on Cabbage and Cauliflower through Household Processing Methods [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2012, 88(4): 501-506.

(责任编辑: 巩小涵)