

实验技术与方法

超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱法快速筛查与确证
蔬菜水果中的多种农药残留

蒋万枫,杨钊,张宁,张凤艳

(青岛市食品药品检验研究院,山东 青岛 266071)

摘要:目的 应用超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱技术,针对 GB 2763—2014《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定的农药残留,整合多种检测方法,建立无需标准品的快速筛查与确证蔬菜、水果中多种农药残留的方法。方法 通过一级精确质量数据库比对样品准分子离子的精确质量数、同位素分布与丰度,对蔬菜、水果中农药残留进行初筛,通过实际测定样品的二级谱图与二级谱库中谱图进行比对或通过图谱解析方法进行确证。结果 通过基质加标进行了方法验证,10.0 和 50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 添加水平检出率均为 100%,90% 以上的农药化合物回收率在 70% ~ 120%,并且相对标准偏差 (RSD) $\leq 20\%$ ($n=5$)。对 30 份蔬菜、水果样品进行筛查与确证,共检出 27 种农药残留,并依据 GB 2763—2014 进行了判定,共有 2 份样品超标。结论 该方法的灵敏度、准确性和重复性良好,可以在较短的时间内,甚至在没有标准品的情况下,对 GB 2763—2014 中数百种农药进行筛查与确证,可为食品安全监管提供有效保障。

关键词:农药残留;水果;蔬菜;筛查;确证;超高效液相色谱;飞行时间质谱;食品污染物

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2017)04-0454-06

DOI:10.13590/j.cjfh.2017.04.013

Rapid screening and confirmation of multiple pesticide residues in vegetable and fruit by ultra performance liquid chromatography-Q-time of flight mass spectrometry

JIANG Wan-feng, YANG Zhao, ZHANG Ning, ZHANG Feng-yan

(Qingdao Institute for Food and Drug Control, Shandong Qingdao 266071, China)

Abstract: Objective An analytical method for rapid screening and confirmation of multiple pesticide residues in vegetable and fruit was established according to GB 2763-2014 national food safety standard-maximum residue limits for pesticides in food, using ultra performance liquid chromatography-Q-time of flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS).

Methods Pesticide residues in vegetable and fruit were screened by comparing the accurate mass, isotope distribution and abundance in the accurate mass database, and confirmed by comparing with the spectra in the spectra library or by the spectral analysis method. **Results** The method was verified by spiked samples, and all pesticides were detected at the addition level of 10.0 and 50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The recovery of 90% of the pesticides was in the range of 70% -120%, with relative standard deviation (RSD) $\leq 20\%$ ($n=5$). The method was applied to screen pesticides in 30 samples of vegetables and fruits. Twenty-seven pesticides were found and 2 samples exceeded the limit. **Conclusion** The method was sensitive, accurate and reproducible. Hundreds of pesticides in GB 2763-2014 could be screened and confirmed in a short period of time even without standard substance. It could provide an effective method for food safety control.

Key words: Pesticide residues; fruit; vegetable; screening; confirmation; ultra performance liquid chromatography; time of flight mass spectrometry; food contaminants

农药残留问题一直受到全球关注,各国在严格限制高毒农药使用的同时,加强了农药残留限量标准的制定。2014 年 8 月 1 日开始实施的 GB 2763—2014《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限

量》^[1],规定了 387 种农药在 284 种食品中的 3 650 项限量指标,较此前标准分别增加了 65 种农药、43 种食品及 1 357 项限量指标,并称为“史上最严农药残留国家标准”。新标准为确保百姓“舌尖上的安全”提供了法定技术依据。

标准已有,关键在于如何实施。该标准共引用了 162 个检测方法,涵盖了液相色谱-串联质谱法、气相色谱-质谱法、气相色谱法、液相色谱法及分光

收稿日期:2017-04-25

作者简介:蒋万枫 男 高级工程师 研究方向为食品检验

E-mail:jwfvip@126.com

光度法等。但由于有的农药没有给出检测方法,实施全面农药残留检测非常困难,因此,建立农产品中农药多残留的快速筛查方法十分必要。另外,由于食物样品基质的复杂性,在多组分残留分析中,低分辨质谱常出现假阳性,造成结果误判^[2]。以四极杆-飞行时间质谱(Q-TOF-MS)为代表的高分辨质谱技术凭借其在质量精度、全质量数据采集、数据可溯源性和数据库检索等方面的优势,越来越多地应用于多农药残留检测领域^[3-4]。本试验应用超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱技术(UPLC-Q-TOF-MS),针对GB 2763—2014规定的农药残留,整合多种检测方法,建立了无需标准品,快速筛查与确证蔬菜水果中多种农药残留的方法。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 主要仪器与试剂

Agilent 1290 超高效液相色谱仪、G6530A Q-TOF 四极杆飞行时间质谱仪(配有双喷射离子源)均购自美国 Agilent, N-EVAP 112 氮吹浓缩仪(美国 Organomation Associates),匀浆机,旋涡振荡器,冷冻离心机, Milli-Q 超纯水机,电子天平, Syncore PolyVap 平行蒸发仪(瑞士 Buchi)。

农药标准品(纯度 $\geq 95\%$,德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH),乙腈、甲醇和甲酸均为色谱纯,乙二胺-*N*-丙基硅烷(PSA)和氨基(NH_2)吸附剂均购自天津 Bonna-Agela。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理

称取 10 g 经匀浆机均质样品(精确至 0.01 g)于 50 ml 具塞离心管中,依次加入 20.0 ml 1% 乙酸-乙腈、4.0 g 无水 MgSO_4 、1.0 g 无水醋酸钠,以 3 000 r/min 旋涡振荡 3 min 后,再以 8 000 r/min 离心 5 min,取上层溶液 10 ml 于预先加有 400 mg PSA 及 1 200 mg MgSO_4 的离心管中,以 3 000 r/min 旋涡振荡 1 min,再以 8 000 r/min 离心 5 min,取上层溶液 5 ml 蒸发至近干,加入 1.0 ml 0.1% 甲酸-甲醇(1:2, V/V)溶液溶解,并经 0.22 μm 微孔膜过滤,供上机分析。

1.2.2 仪器条件

色谱:色谱柱 ZORBAX Eclipse Plus C_{18} (3.0 mm $\times$ 100 mm, 1.8 μm);柱温 30 $^\circ\text{C}$;流速 0.4 ml/min;进样体积 5 μl ;流动相:A:0.1% 甲酸水,5 mmol/L 乙酸铵(ESI+) / 5 mmol/L 乙酸铵(ESI-),B:甲醇。洗脱条件:0 ~ 1 min, 95% A; 1 ~ 8 min, 95% ~ 50% A; 8 ~ 14 min, 50% ~ 5% A; 14 ~ 18 min, 5% ~ 2%

A; 18 ~ 19.5 min, 2% ~ 95% A; 保持 95% A 0.5 min, 等待下一次进样。

质谱:离子源:双喷射离子源(ESI);雾化气 2.76 kPa;干燥气温度 325 $^\circ\text{C}$;干燥气流速 7 L/min;鞘气温度 350 $^\circ\text{C}$;鞘气流速 11 L/min;毛细管电压 3 500 V;喷嘴电压:0 V(ESI+), 1 000 V(ESI-);碰撞解离电压 135 V;扫描范围:100 ~ 1 000 m/z , 二级质谱扫描范围和碰撞电压分别根据待测目标化合物设定;采集速率:一级 1.5 spectra/s, 二级 5 spectra/s。

1.2.3 数据分析

数据分析软件为 Mass Hunter Qualitative Analysis B06.0.633.0, 分子结构解析软件为 Mass Hunter MSC B05.00, 数据库建立通过 Agilent Mass Hunter PCDL Manager(B.04.00)软件完成。

一级精确质量数数据库(Database)的建立:对 GB 2763—2014 中每一种农药进行研究,确定其是否适合超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱法检测,主要是通过以下 3 种方法确定:一是查看 GB 2763—2014 所引用的检测方法是不是液相色谱-质谱方法,如果引用的是 GB/T 20769—2008《水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》^[5]、GB/T 20770—2008《粮谷中 486 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》^[6]、GB/T 22968—2008《牛奶和奶粉中伊维菌素、阿维菌素、多拉菌素和乙酰氨基阿维菌素残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》^[7]、GB/T 23205—2008《茶叶中 448 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》^[8]、GB/T 23206—2008《果蔬汁、果酒中 512 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》^[9]、NY/T 1379—2007《蔬菜中 334 种农药多残留的测定 气相色谱质谱法和液相色谱质谱法》^[10]、NY/T 1434—2007《蔬菜中 2,4-*D* 等 13 种除草剂多残留的测定 液相色谱质谱法》^[11]、NY/T 1453—2007《蔬菜及水果中多菌灵等 16 种农药残留测定 液相色谱-质谱-质谱联用法》^[12]、NY/T 1616—2008《土壤中 9 种磺酰脲类除草剂残留量的测定 液相色谱-质谱法》^[13]、NY/T 1679—2009《植物性食品中氨基甲酸酯类农药残留的测定 液相色谱-串联质谱法》^[14]、SN/T 0134—2010《进出口食品中杀线威等 12 种氨基甲酸酯类农药残留量的检测方法 液相色谱-质谱/质谱法》^[15]、SN/T 2150—2008《进出口食品中涕灭砒威、啉菌胺酯、腈嘧菌脂等 65 种农药残留量检测方法 液相色谱-质谱/质谱法》^[16]、SN/T 2325—2009《进出口食品中四唑嘧磺隆、甲基苯苏呋安、醚

磺隆等 45 种农药残留量的检测方法 高效液相色谱-质谱/质谱法^[17]、SN/T 2560—2010《进出口食品中氨基甲酸酯类农药残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法^[18]》等表明其适合超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱法检测;二是查看《世界常用农药色谱-质谱图集-液相色谱-四极杆-飞行时间质谱图集(第二卷)》^[19],如果在该手册中能查到,则说明该农药适合超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱法检测;三是在中国知网(<http://www.cnki.net/>)进行文献检索,如有文献使用液相色谱-质谱方法检测该种农药,则说明其适合超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱法检测。运用 PCDL 软件依次将确定的农药名称、分子式、结构式等内容编辑到数据库中,建立 275 种农药残留一级精确质量数数据库。

二级碎片离子特征谱图谱库(Library)的建立:将实验室已有的标准品配制成 2 mg/L 的混合标准溶液,进行一级采集,通过一级数据库进行检索,确定母离子和保留时间,且重复测定,在 Targeted MS/MS 采集界面输入农药的母离子、保留时间和相应的碰撞能量。碰撞能量可参考《世界常用农药色谱-质谱图集-液相色谱-四极杆-飞行时间质谱图集(第二卷)》^[19]。如果找不到可参考的碰撞能量,需要进行优化碰撞能量,得到母离子不消失、子离子丰富的二级谱图,再将其导入 PCDL 软件中,建立二级离子碎片特征谱图谱库。

2 结果与分析

2.1 液相条件的优化

多种农药残留的筛查,需要一个相对平缓的液相洗脱梯度,使化合物在色谱柱中有所保留,从而与基质中的极性化合物分开,减小基质对分析物的干扰。本试验采用大梯度的洗脱方式,即起始为 95% 水相,并在 18 min 内缓慢变化到 2% 水相,尽可能使各种化合物具有较好的分离度。试验中比较了 0.1% 甲酸水溶液-甲醇、0.1% 甲酸水溶液-乙腈、0.1% 甲酸水溶液(含 5 mmol/L 乙酸铵)-甲醇和 0.1% 甲酸水溶液(含 5 mmol/L 乙酸铵)-乙腈 4 种流动相体系对分离效果的影响。经过多次试验,选择了甲醇-水作为流动相,并在正离子模式水相中添加 0.1% 甲酸和 5 mmol/L 乙酸铵,在负离子模式水相中只添加 5 mmol/L 乙酸铵。添加 5 mmol/L 乙酸铵可以抑制农药在离子源中生成 $[M + Na]^+$ 峰, $[M + H]^+$ 信号明显增强,从而提高了检测的灵敏度和稳定性,也有利于使用 MSC 软件进行结构解析。一级总离子流图见图 1。

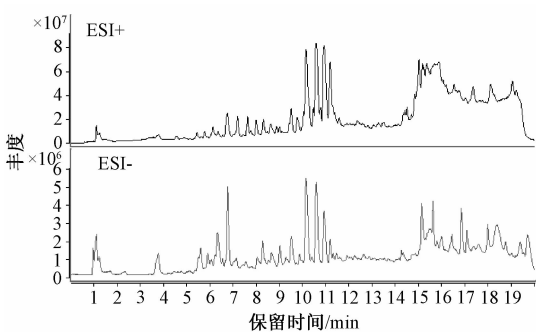


图 1 样品一级总离子流图
Figure 1 Total ion current of sample

2.2 一级精确质量数数据库筛查

对处理好的样品,首先上机进行一级扫描,然后用已建立好的精确质量数数据库对样品进行筛查。系统对农药的准分子离子的精确质量数、同位素分布和丰度等特征与数据库中的理论数据进行比对,筛查出可能存在的农药。农药啶虫脒的提取离子色谱图见图 2,其准分子离子的精确质量数、同位素分布和丰度等与理论值的偏差见表 1。对于含有同位素原子的化合物,利用谱图中明显的同位素峰,更有利于筛查和确证。如图 2 和表 1 显示了啶虫脒的精确质量数和同位素峰,其中 $[M + H]^+$ 的 m/z 223.074 7(100%)、225.072 1(34%) 的质量相差 2,丰度比约为 3:1; $[M + Na]^+$ 的 m/z 245.056 8(100%)、247.053 9(32%) 的质量相差 2,丰度比约为 3:1,符合化合物中含有 1 个 Cl 原子的规律。

2.3 二级谱库确认

对一级扫描筛查出的农药,在 Targeted MS/MS 采集界面输入农药的母离子、保留时间和相应的碰撞能量,进行二级数据采集,得到二级谱图。将样品的二级谱图与谱图库中二级子离子谱图进行匹配,达到对疑似农药进行确证的目的。样品中啶虫脒二级谱图比较见图 3。

2.4 无二级谱库确认

并不是每一种农药实验室都会备有标准品,有的标准品不容易买到,如果二级谱库中没有该农药的二级信息,可以参考《世界常用农药色谱-质谱图集-液相色谱-四极杆-飞行时间质谱图集(第二卷)》。如果在该书中也查不到,可以通过 MSC 解析软件进行结构分析。如图 4 所示, m/z 189.159 7 为 $[M + H]^+$ 母离子, m/z 144.102 3、102.055 7、86.096 8、74.024 7 为子离子,母离子、子离子均能与霜霉威相符,因此通过分析可以确定 m/z 189.159 7 为霜霉威。

2.5 方法学验证

选取 3 种代表性水果、蔬菜基质(黄瓜,白菜,苹果),分别在 5.0、10.0 和 50.0 $\mu\text{g/kg}$ 的添加水平下,向空白基质中添加 40 种常见农药,然后进行筛

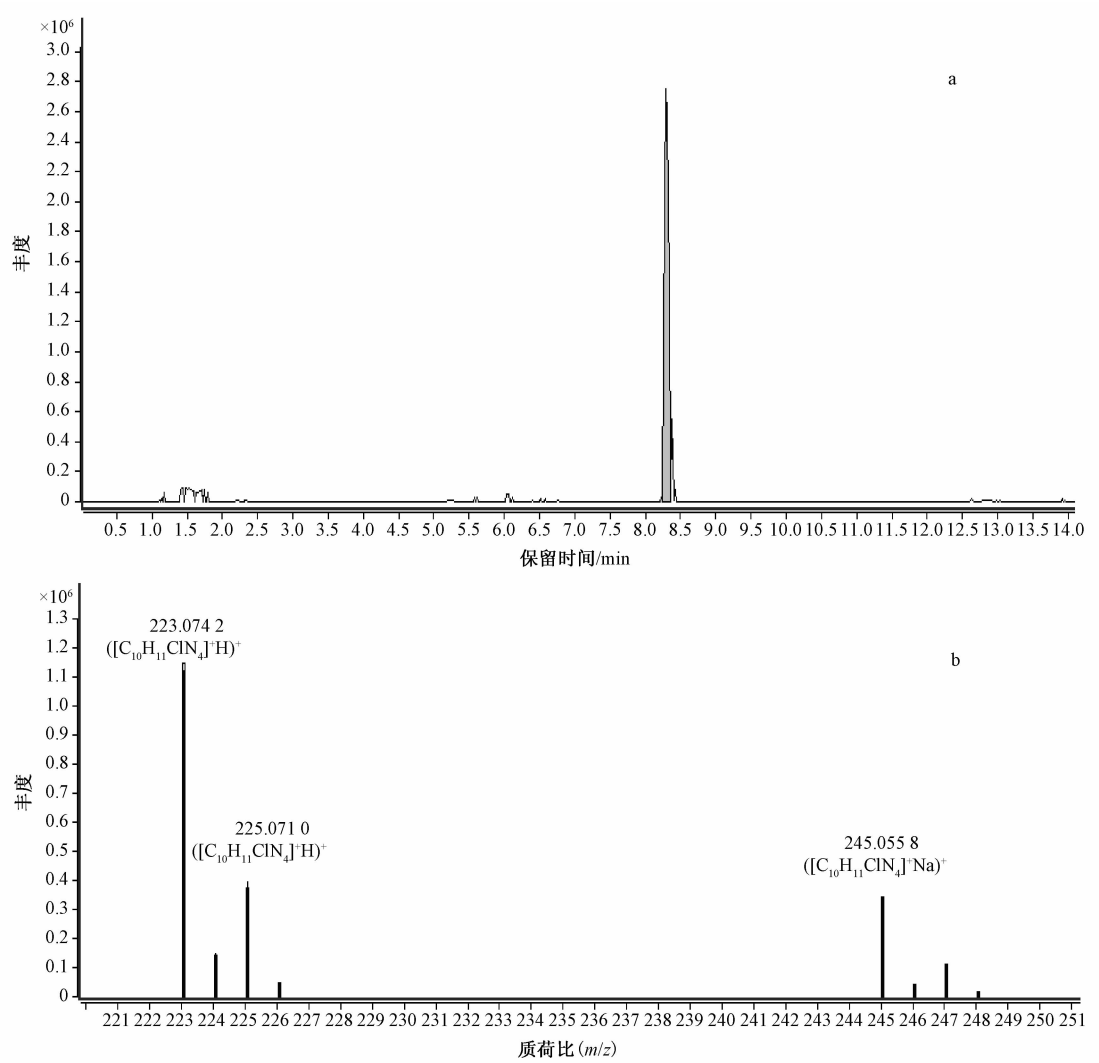


图 2 农药啉虫脒的提取离子色谱图 (a) 及质谱图 (b)

Figure 2 Extracted ion chromatogram (a) and Mass spectrum (b) of the acetamidprid pesticide

表 1 啉虫脒准分子离子的精确质量数、同位素分布和丰度与理论值偏差

Table 1 Difference between the inspection value and theoretical value of the exact mass, isotopic distribution and abundance of the acetamidprid pesticide

离子类型	m/z (实测值)	m/z (理论值)	偏差 /ppm	峰高 (实测值)	峰高 (理论值)	高度/% (实测值)	高度/% (理论值)
$[M + H]^+$	223.074 7	223.074 5	-0.90	1 758 859.0	1 780 805.0	100.0	100.0
	225.072 1	225.071 7	-1.78	597 913.1	582 417.2	34.0	32.7
	224.077 5	224.077 1	-1.79	227 817.6	221 088.1	13.0	12.4
	226.074 4	226.074 2	-0.88	72 632.6	71 179.2	4.1	4.0
	227.079 1	227.076 8	-10.13	2 320.8	4 053.1	0.1	0.2
$[M + Na]^+$	245.056 8	245.056 4	-1.63	586 450.4	580 959.8	100.0	100.0
	247.053 9	247.053 7	-0.81	187 539.5	189 996.2	32.0	32.7
	246.059 4	246.059 1	-1.22	69 738.6	72 059.7	11.9	12.4
	248.056 5	248.053 2	-1.21	22 486.5	23 199.2	3.8	4.0

查确证。5.0 μg/kg 添加水平检出率平均为 95% , 10.0 和 50.0 μg/kg 添加水平检出率为 100%。通过定量计算,90% 以上的农药化合物回收率在 70% ~ 120% ,并且相对标准偏差 (RSD) $\leq 20\%$ ($n = 5$)。试验结果说明该方法的灵敏度、准确性和重复性良好,完全能够满足蔬菜、水果中农药多残留的日常

筛查与检测。

2.6 实际样品的测定

通过本试验建立的快速筛查与确证蔬菜、水果中的多种农药残留的方法,对 30 份蔬菜、水果样品进行了筛查与确证。共有 25 份样品检出农药,检出较多的农药残留有阿维菌素、吡丙醚、苯醚甲环唑、

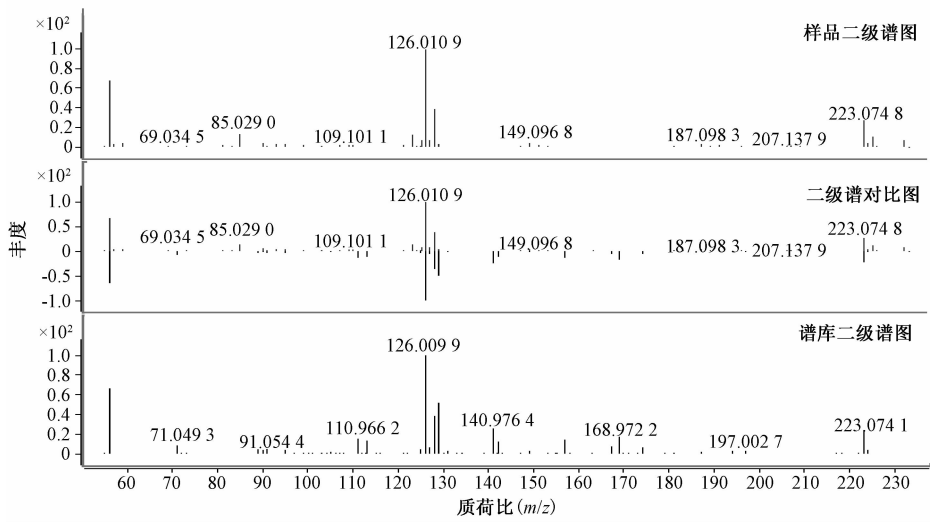
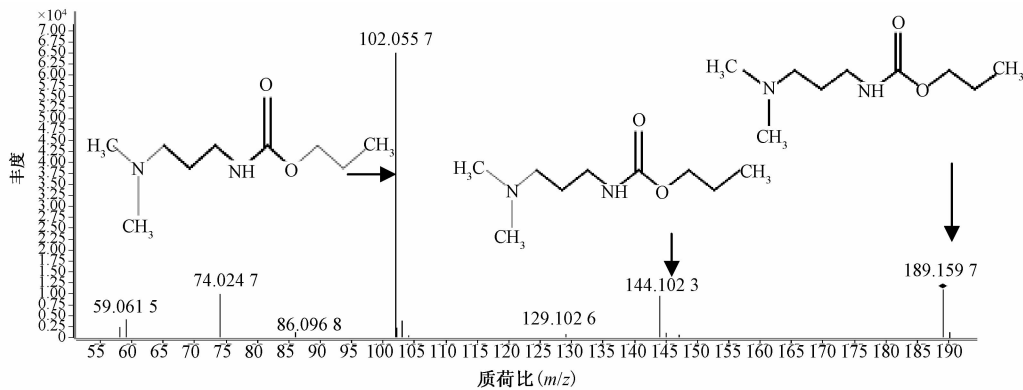


图 3 样品中吡虫脒二级谱图比对
Figure 3 Second spectra comparison of acetamiprid in sample



注:化合物结构式虚线部分为掉离的分子基团
图 4 化合物 m/z 189.1597 的解析结果
Figure 4 Analytical results of compound m/z 189.1597

吡虫啉、哒螨灵、敌敌畏、啉虫脒、毒死蜱、对硫磷、多菌灵、戊唑醇、氟虫腈、甲拌磷、抗蚜威、克百威、乐果、马拉硫磷、咪鲜胺、噻霉胺、灭多威、噻嗪酮、三唑磷、杀螟硫磷、霜霉威、水胺硫磷、烯酰吗啉、氧化乐果等 27 种农药。对检出的部分农药进行了定量,并依据 GB 2763—2014 进行了判定,共有 2 份样品超标,合格率为 93.3% (28/30)。

3 小结

本试验建立了超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱法快速筛查与确证蔬菜水果中的多种农药残留方法,通过一级精确质量数数据库比对样品的准分子离子的精确质量数、同位素分布与丰度,对蔬菜水果中农药残留进行初筛,然后通过实际测定样品的二级谱图与二级谱库中谱图进行比对或通过图谱解析方法进行确证。本试验还通过基质加标对该方法进行了验证,并完成了对市售蔬菜水果

样品中农药残留的筛查、确证与定量。结果表明,该方法的灵敏度、准确性和重复性良好,并可以在较短的时间内,甚至在没有标准品的情况下,对 GB 2763—2014 中数百种农药进行筛查与确证,可为食品安全监管提供有效保障。

参考文献

[1] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 中华人民共和国农业部. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2014 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.

[2] 陈达伟, 高洁, 吕冰, 等. 超高效液相色谱-高分辨质谱法快速筛查土豆中的多种农药残留 [J]. 分析化学, 2014, 42 (4): 579-584.

[3] 侯向昶, 陈立伟, 洗燕萍, 等. 超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱法筛查水果中多种农药残留 [J]. 分析试验室, 2013, 32 (6): 68-74.

[4] 林立毅, 杨黎忠, 严丽娟, 等. QuEChERS-TOF-MS/MS 检测食品农产品中残留的未知农药 [J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4 (3): 899-904.

[5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法:GB/T 20769—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.

[6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.粮谷中 486 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法:GB/T 20770—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.

[7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.牛奶和奶粉中伊维菌素、阿维菌素、多拉菌素和乙酰氨基阿维菌素残留量的测定 液相色谱-串联质谱法:GB/T 22968—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.

[8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.茶叶中 448 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法:GB/T 23205—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.

[9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.果蔬汁、果酒中 512 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法:GB/T 23206—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.

[10] 中华人民共和国农业部.蔬菜中 334 种农药多残留的测定 气相色谱质谱法和液相色谱质谱法:NY/T 1379—2007[S].北京:中国农业出版社,2007.

[11] 中华人民共和国农业部.蔬菜中 2,4-*D* 等 13 种除草剂多残留的测定 液相色谱质谱法:NY/T 1434—2007[S].北京:中国农业出版社,2007.

[12] 中华人民共和国农业部.蔬菜及水果中多菌灵等 16 种农药残留测定 液相色谱-质谱-质谱联用法:NY/T 1453—2007[S].北京:中国农业出版社,2007.

[13] 中华人民共和国农业部.土壤中 9 种磺酰脲类除草剂残留量的测定 液相色谱-质谱法:NY/T 1616—2008[S].北京:中国农业出版社,2008.

[14] 中华人民共和国农业部.植物性食品中氨基甲酸酯类农药残留的测定 液相色谱-串联质谱法:NY/T 1679—2009[S].北京:中国农业出版社,2009.

[15] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.进出口食品中杀线威等 12 种氨基甲酸酯类农药残留量的检测方法 液相色谱-质谱/质谱法:SN/T 0134—2010[S].北京:中国标准出版社,2010.

[16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.进出口食品中涕灭砒威、唑菌胺酯、腈菌菌脂等 65 种农药残留量检测方法 液相色谱-质谱/质谱法:SN/T 2150—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.

[17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.进出口食品中四唑嘧磺隆、甲基苯苏呋安、醚磺隆等 45 种农药残留量的检测方法 高效液相色谱-质谱/质谱法:SN/T 2325—2009[S].北京:中国标准出版社,2009.

[18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.进出口食品中氨基甲酸酯类农药残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法:SN/T 2560—2010[S].北京:中国标准出版社,2010.

[19] 庞国芳.世界常用农药色谱-质谱图集-液相色谱-四极杆-飞行时间质谱图集:第二卷[M].北京:化学工业出版社,2014.

实验技术与方法

纸喷雾离子化质谱法快速筛查保健食品中违禁添加的磷酸二酯酶 5 抑制剂

万萍,卢岳华,陈波

(湖南师范大学 植化单体开发与利用湖南省重点实验室,湖南 长沙 410081)

摘 要:目的 建立纸喷雾离子化质谱(PSI-MS)法快速检测保健食品中 3 种非法添加的磷酸二酯酶 5(PDE5)抑制剂(西地那非、伐地那非和他达拉非)的方法。**方法** 利用 PSI-MS 法对样品中非法添加物进行初步定性鉴别,并通过内标法进行半定量分析。**结果** 24 种包括胶囊、片剂、丸剂、粉末、酒剂、糖浆及口服液等剂型在内的待测市售保健品的 PSI-MS 检测结果与 HPLC-UV 检测结果基本一致。各目标物在一定范围内线性关系良好,相关系数 r^2 均 >0.99 ,检出限均在 1.0 mg/L 以下,相对标准偏差为 20% ~ 24%。**结论** 本方法快速、准确、专属性强,适用于大批量复杂基质样品中 PDE5 抑制剂的快速筛查。

关键词:纸喷雾离子化质谱;快速筛查;抗疲劳;保健食品;磷酸二酯酶 5 抑制剂;西地那非;伐地那非;他达拉非;违法添加物

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2017)04-0459-05

DOI:10.13590/j.cjfh.2017.04.014

收稿日期:2017-06-07

作者简介:万萍 女 硕士生 研究方向为色谱化学方法 E-mail:wanping0903@sina.com

通信作者:卢岳华 男 教授 研究方向为中医学与中西医结合 E-mail:Lyh@hunnu.cn