

实验技术与方法

超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中4种乙撑二硫代氨基甲酸酯农药残留

杨昊,公丕学,王骏,王德利,薛霞,于文江

(山东省食品药品检验研究院,山东省食品药品安全检测工程技术研究中心,山东 济南 250101)

摘要:目的 建立超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)测定蔬菜、水果中4种乙撑二硫代氨基甲酸酯类农药残留量的方法。方法 试样采用L-半胱氨酸盐酸盐和碱性EDTA-Na₂溶液进行提取,碘甲烷衍生,QuEChERS原理净化浓缩,UPLC-MS/MS对乙撑二硫代氨基甲酸酯类农药衍生物进行测定,外标法定量。结果 水果的检出限为5 μg/kg,蔬菜的检出限为10 μg/kg,相关系数大于0.998,添加回收率的范围为82.3%~115.1%,相对标准偏差为2.3%~6.9%。结论 本文所建立的方法能够满足多种水果和蔬菜中乙撑二硫代氨基甲酸酯类农药快速准确检测。

关键词:乙撑二硫代氨基甲酸酯类农药;残留;蔬菜、水果;UPLC-MS/MS;QuEChERS

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2023)01-0079-07

DOI:10.13590/j.cjfh.2023.01.012

Determination of four ethylenebis dithiocarbamates in vegetables and fruits by UPLC-MS/MS

YANG Hao, GONG Pixue, WANG Jun, WANG Deli, XUE Xia, YU Wenjiang

(Shandong Research Center of Engineering and Technology for Safety Inspection of Food and Drug, Shandong Institute for Food and Drug Control, Shandong Ji'nan 250101, China)

Abstract: Objective A method of UPLC-MS/MS for the determination of four ethylenebis dithiocarbamates in vegetables and fruits was established. **Methods** Samples were extracted with l-cysteine hydrochloride and alkaline EDTA-Na₂ solutions, derived by methyl iodide, purified by QuEChERS method, and determined by UPLC-MS/MS. **Results** The limit of detection was 5 μg/kg for fruits and 10 μg/kg for vegetables. A good linear relationship was obtained between the peak area and concentration with the correlation coefficient over 0.998. The recoveries were from 82.3% to 115.1%, and the relative standard deviations were 2.3%-6.9%. **Conclusion** Ethylenebis dithiocarbamates in many kinds of vegetables and fruits could be successfully determined by the proposed method.

Key words: Ethylenebis dithiocarbamates; residues; vegetables; fruits; UPLC-MS/MS; QuEChERS

乙撑二硫代氨基甲酸酯类(Ethylenebis dithiocarbamates, EBDCs)农药是一类广谱杀菌剂,对蔬菜和水果中近400种病原菌都有效果^[1],是世界上消耗农药品种之一^[2]。EBDCs主要包括代森锌、丙森锌、代森铵、代森联、代森锰锌等,常用于果树、蔬菜中霜霉病、赤霉病的防治^[3],其主要分解产物为乙撑硫脲(Ethylene thiourea, ETU),ETU有致癌及致突变可能^[4]。我国《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[5]规定了代森铵、代森联、代森锌和

代森锰锌的最大残留限量,残留物均为二硫代氨基甲酸酯(或盐),以二硫化碳表示,残留限量为0.1~10 mg/kg,与国外有关法规要求相同。EBDCs是一类含有二硫基团化合物,其化合物结构式见图1。

目前测定乙撑二硫代氨基甲酸酯类农药残留主要有三种方法,一是直接测定残留标志物二硫代氨基甲酸酯(或盐),该方法无需衍生化处理,但仅能测定代森锌和丙森锌两种化合物的原形,无法测定总的残留量,与GB 2763—2021限量不匹配,无法满足监测需求。二是测定酸水解产物二硫化碳,该方法是基于目标物在SnCl₂酸性水溶液中会产生CS₂,进一步采用分光光度法^[6-8]、气相色谱法^[9-11]、气相色谱-质谱法^[12]测定CS₂含量,均无法直接测定残留物二硫代氨基甲酸酯(或盐)的含量,并且香菇等含硫的植物基质中会因产生CS₂干扰检测结果^[13]。

收稿日期:2021-12-29

作者简介:杨昊 男 高级工程师 研究方向为食品安全检测及仪器设备研发 E-mail:yanghao@shandong.cn

通信作者:王骏 男 工程技术应用研究员 研究方向为食品安全检测 E-mail:wangjun@shandong.cn

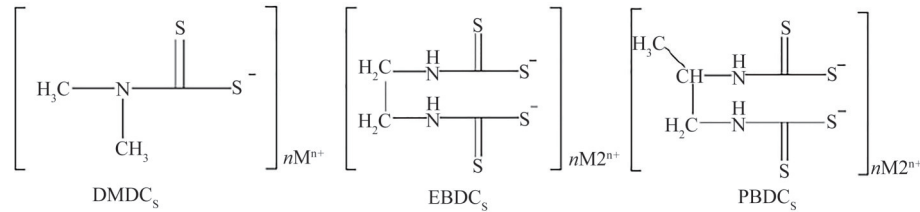


图1 乙撑二硫代氨基甲酸酯类农药结构式

Figure 1 Structures of ethylenebis dithiocarbamates

三是经衍生化后测定二硫代氨基甲酸酯的方法,主要采用高效液相色谱法、高效液相色谱质谱法^[14]、气相色谱法^[15-16]等,报道的方法在衍生过程中均使用四丁基硫酸氢铵作为催化剂^[17],四丁基铵离子质荷比为242,衍生化产物的质荷比为241,由于四丁基铵离子浓度较高,在四极杆等单位质量分辨的质谱仪上会对产物离子的定性定量造成极大影响,无法测定二硫代氨基甲酸酯类农药的残留量。

本文采用 QuEChERS 净化、无离子对试剂催化的甲酯化衍生技术,建立了四种乙撑二硫代氨基甲酸酯类农药残留量的测定方法,操作简单,定性、定量准确,可以满足各类农产品中乙撑二硫代氨基甲酸酯类农药残留的检测要求。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

Acquity I-Class 超高效液相色谱仪(Waters 公司);TQ-S 串联四级杆质谱仪(Watres 公司),配备 ESI 电离源;色谱柱 BEH C₁₈(1.7 μm, 2.1×100 mm, 美国 Waters);电子天平(BSA822-cw, 德国 Sartorius 公司);电子天平(AB204-S),瑞士 Mettler Toledo 公司);漩涡混合器(MS3, 德国 IKA 公司);pH 计(雷磁公司);超声波清洗器(SB-800DTD, 中国宁波新芝生物科技股份有限公司);冷冻离心机(3-18K, 德国 Sigma 公司);milli-Q 超纯水制备器(美国 Miliipore 公司)。

乙腈(色谱纯,美国飞世尔公司);超纯水(电阻率 0.055 us/cm);甲酸(色谱纯,德国 Flukar 公司);EDTA-Na₂(分析纯,中国天津科密欧化学试剂有限公司),超纯水准确配制 100 mmol/L EDTA-Na₂ 溶液并用 NaOH 调节 pH 为 10±0.5,避光保存;L-半胱氨酸盐(L-Cysteine, 纯度 98.5%, 国药集团),用超纯水准确配制 100 mmol/L L-半胱氨酸溶液并避光保存;NaOH、盐酸、碘甲烷、MgSO₄、乙酸钠、PSA、C₁₈、GCB(分析纯,国药集团);代森铵标样(92.0%)、代森锰锌标样(98.0%)、代森锌(98.0%)、代森联(98.0%) (德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。

1.2 标准溶液的配制

代森锰锌、代森锌、代森联、代森铵标准工作液的制备:准确称取标准品 10.0 mg,用 pH=10.0±0.5 (100 mol/L)EDTA-Na₂ 溶液溶解并定容到 10 mL,配制成 1 mg/kg 的储备液,放于 4 °C 冰箱保存。移取标准储备液,配制成 0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 和 5.0 mg/kg 的质量浓度系列的代森锰锌、代森锌、代森联、代森铵标准工作液。由于该类物质在碱性水中不稳定,半衰期十分短^[18],现用现配。

1.3 前处理

1.3.1 目标物提取

准确称取 10 g(精确至 0.01 g)样品于 50 mL 离心管中,准确加入 10.0 mL 100 mmol/L EDTA-Na₂ (pH 在 10.0±0.5) 溶液,然后准确加入 10.0 mL 100 mmol/L L-半胱氨酸酸盐溶液,漩涡混匀,然后用 pH 计调节提取液保持在 10.0±0.5,超声提取 30 min, 40 °C 水浴振荡 2 h。放至室温,使用 10 000 r/min 冷冻离心 4 min(相对离心力为 10 956×g),吸取全部上清液于另一 50 mL 离心管中,使用 6 mol/L HCl 溶液调节提取液 pH 范围在 7.0±0.5,待衍生。

1.3.2 衍生及净化

在调节好的溶液中准确加入 20 mL 乙腈溶液,漩涡混匀 5 min,加入 100 μL 碘甲烷,避光超声 5 min,室温避光放置 3 h,每隔 30 min 手动震荡一次。衍生后液体加入 6.0 g MgSO₄、1.5 g NaAc,振荡 10 min,静置分层后,取上层乙腈液体 15 mL 于 50 mL 离心管中,加入 900 mg MgSO₄、150 mg PSA、50 mg C₁₈、20 mg GCB,震荡 10 min,于 10 000 r/min 离心 4 min^[19],准确移取上清液 10.0 mL 于另一 15 mL 氮吹管中,于 40 °C 氮吹浓缩至近干,用 1 mL 乙腈-0.1% 甲酸(50:50, 体积比)溶解,漩涡混合 1 min,上机液经 0.22 μm 有机微孔滤膜过滤后,进行后续测定。

1.4 色谱-质谱条件

1.4.1 色谱条件

色谱柱:BEH C₁₈(1.7 μm, 100 mm×2.1 mm);流动相:乙腈(A)和 10 mmol/L 醋酸铵、0.1% 甲酸水溶液(B);梯度洗脱条件:0~5.5 min, A 由 5% 线性变

化至80%,5.6 min变为95%A,保持1.5 min,8.2 min,A变为5%,保持1.8 min。流速:0.350 mL/min;液相色谱仪柱温:40℃;进样体积:10 μL。

1.4.2 质谱条件

离子化模式:ESI+;喷雾电压:3.0 kV;锥孔电压:30 V;脱溶剂气温度:450℃;雾化气:850 L/h;锥孔气:150 L/h;源温:150℃;碰撞气:0.16 mL/min。由于代森铵、代森锰锌、代森联、代森锌目标物在质谱方法开发时是对其衍生物进行质谱参数调谐优化,所以以代森锰锌为代表进行优化测定,代森锰锌的定性定量离子对及锥孔电压、碰撞电压、驻留时间等质谱参数见表1。

表1 代森锰锌的优化质谱参数

Table 1 The optimized mass parameters of detection of mancozeb

化合物	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	锥孔电压/ V	碰撞电压/ V	驻留时间/ ms
代森锰锌	241	117.0	30	10	200
		134.0	30	12	200

2 结果

2.1 提取剂的选择及条件优化

2.1.1 提取溶液浓度及pH值的优化

代森锰锌、代森锌、代森联及代森铵在水及大部分有机溶剂的溶解性很差,所以测定代森锰锌、代森锌、代森联及代森铵的方法是间接测定。用EDTA-Na₂溶液溶解代森锰锌、代森锌、代森联及代森铵使其转换成水溶性的代森钠形态进行测定。本方法考察了不同pH值EDTA-Na₂溶液的提取效率,当pH值在6.5~8.5之间时候,检测的目标物的回收率在30%~50%之间,当pH值在10.0±0.5时回收率在92%~100%之间,结果见图2,因此本方法确定使用pH值在10.0±0.5的提取液,由于样品基质的

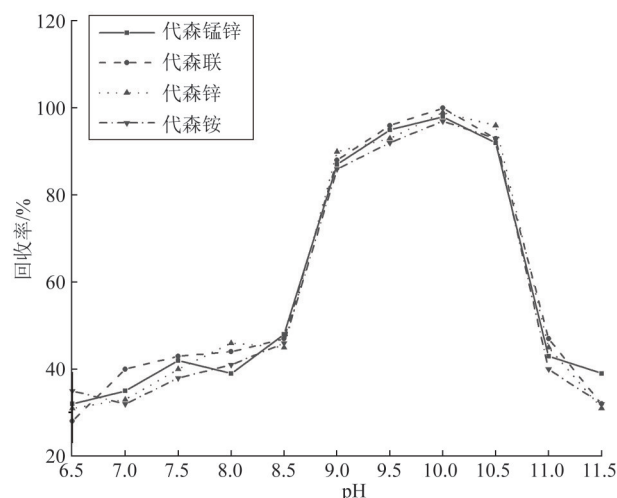


图2 pH值对目标化合物回收率的影响

Figure 2 Effect of pH value on recovery rates of target compounds

不同引起pH值存在差异,对待不同基质蔬菜和水果在加入提取液后要保证提取液的pH范围在10.0±0.5之间。

2.1.2 EDTA-Na₂溶液浓度的选择

对不同浓度EDTA-Na₂溶液对提取影响进行测试,统计了10、50、100、200、500、1 000 mmol/L EDTA-Na₂溶液不同浓度对目标物的回收影响,当浓度大于100 mmol/L回收率保持在95%以上,见图3,但当超过500 mmol/L时溶液中盐浓度过高会导致后续QuEChERS提取净化效率降低,最终本方法采用pH在10.0±0.5之间的100 mmol/L EDTA-Na₂溶液作为提取剂。

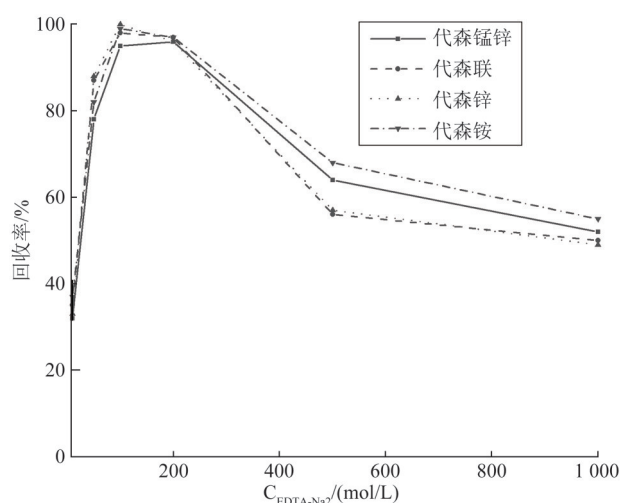


图3 EDTA-Na₂溶液浓度对目标化合物回收率的影响

Figure 3 Effect of EDTA-Na₂ solution concentration on recovery rates of target compounds

2.1.3 抗氧化剂的选择

由于代森钠在碱性的水溶液中十分容易分解,所以在提取过程中要加入适量抗氧化剂进行保护。本方法考察了L-半胱氨酸和抗坏血酸^[20],通过24 h的稳定性试验,发现加入L-半胱氨酸回收率比加入的回收率要高30%,所以本方法选择L-半胱氨酸为抗氧化剂。同时测定了1、5、10、100、200、1 000 mmol/L不同浓度抗氧化剂对测定的影响,见图4,通过实验发现100 mmol/L浓度以上能保证实验良好的回收率,因此本实验选择100 mmol/L的L-半胱氨酸做为抗氧化剂。

2.2 甲酯化反应参数优化

2.2.1 甲酯化反应pH值的选择

本方法选择碘甲烷为甲酯化试剂,由于碘甲烷在碱性溶液中会分解,所以在甲酯化反应(图3)前要把提取液pH值调整为中性。本方法考察了pH 7.5~8.5和pH 6.5~7.5对甲酯化反应影响,通过实验发现当提取液pH在6.5~7.5之间时回收率在

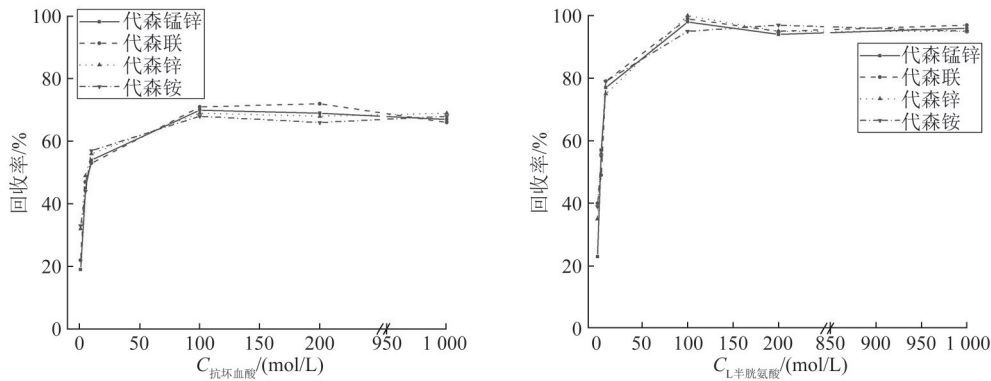


图4 抗氧化剂浓度对目标化合物回收率的影响

Figure 4 Effect of concentration of antioxidants recovery rates of target compounds

93% 以上。

2.2.2 碘甲烷使用量

实验考察了 5、10、20、50、100、150、200、500 μL 碘甲烷对反应的影响。以阳离子表面活性剂四丁基硫酸氢铵作为相转移催化剂,可以加快甲酯化反应,但是四丁基硫酸氢铵与 EBDC-dimethyl 的质荷比十分接近,严重影响 EBDC-dimethyl 在质谱上的响应,所以本方法不采用表面活性剂。通过实验发现,当碘甲烷使用量在 100~200 μL 之间时,回收率大于 90%,见图 5;当碘甲烷过多时,回收率降低,这是由于过量碘甲烷会抑制甲酯化反应。因此,本方法碘甲烷使用量为 150 μL 。

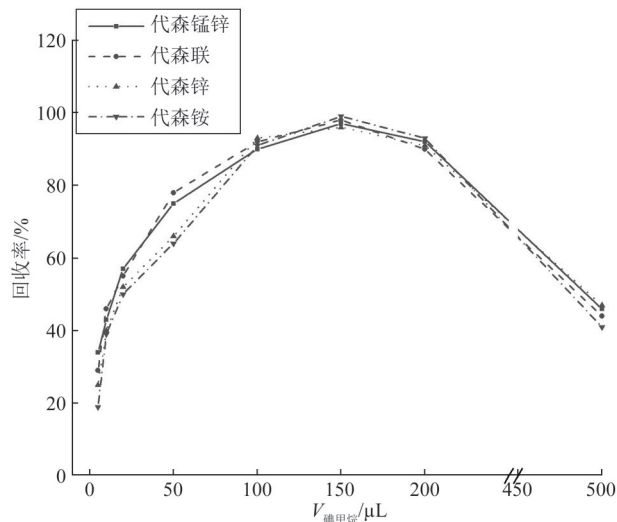


图5 碘甲烷对目标化合物回收率的影响

Figure 5 Effect of methyl iodides recovery rates of target compounds

2.2.3 甲酯化反应时间的优化

甲酯化反应是比较缓慢的反应,由于碘甲烷易挥发,因此甲酯化反应选择在冰水浴中进行。甲酯化反应时间长短严重影响反应的效率,所以本实验测试了反应时间 10、20、30、60、120、180、240 min 目标物的回收率,结果表明当反应时间 10~120 min 衍

生效率在 80% 以下,当反应时间超过 180 min,衍生效率维持在 92% 以上,见图 6,因此选择衍生时间为 180 min,既保证检测结果准确性又可以最大限度节约时间。

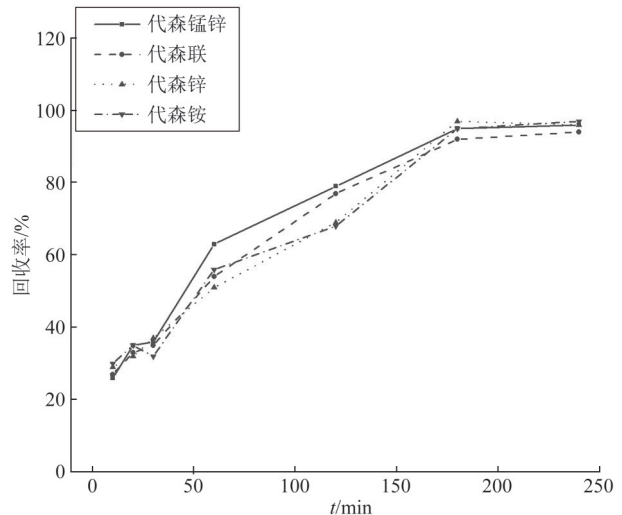


图6 甲酯化反应时间对目标化合物回收率的影响

Figure 6 Effect of the methanol esterificati reaction time recovery rates of target compounds

2.3 色谱及质谱条件

由于 EBDC-dimethyl 的分子结构特性,质谱离子源选电离模式应采用正离子模式。将 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 EBDC-dimethyl 标准物质衍生生物溶液通过蠕动泵输入质谱仪,调节相关数值优化质谱参数,通过前期分析选择质荷比 241.0>117.0;质荷比 241.0>134.0 作为目标物的定量、定性离子对。

调谐优化质谱条件下,测试不同流动相对目标物质谱响应的影响。测试结果表明,以乙腈-10 mmol/L 醋酸铵 0.1% 甲酸水溶液为流动相,与甲醇-水的流动相体系相比,使用乙腈较甲醇可以提高洗脱效率,根据目标物结构加入适当的酸性溶液可以增强目标物离子化效率,提高方法灵敏度。流动相中醋酸铵的加入,可有效地改善质谱峰形,使峰宽变窄,提

高检测灵敏度。通过优化梯度洗脱条件,目标物与杂质得到较好分离效果,且峰形较好,保留时间

良好。EBDC-dimethyl 标准溶液的 MRM 质谱图见图 7。

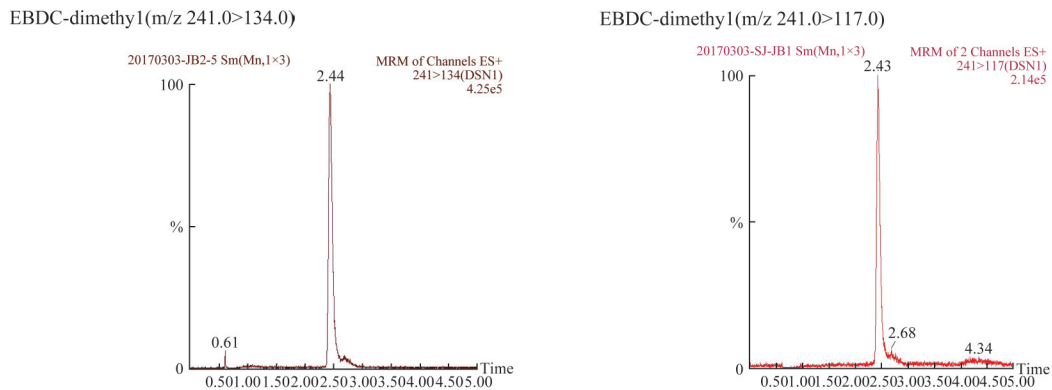


图7 EBDC-dimethyl标准溶液的MRM色谱图

Figure 7 MRM chromatogram of EBDC-dimethyl

2.4 线性范围与定量限

在空白样品中分别准确加入 0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 和 5.0 mg/kg 的代森锰锌、代森锌、代森联及代森铵标准工作液,按照 1.3 步骤进行样品处理,将得到质量浓度分别为 0.025、0.05、0.025、0.5、2.5、5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的系列标准溶液。以 EBDC-dimethyl (m/z 241.0 > 117.0) 的峰面积 (Y) 对其质量浓度 (X) 作标准曲线,相关系数 r 均 > 0.998。以空白基质加标方法,按照 10 倍信噪比 S/N 作为仪器的定量下限 (Limit of quantity, LOQ), 结果见表 2。不同样品基质,其 EBDC-dimethyl 的定量限不同。实验还显示不同基质对目标物响应之间的差别在 18%~35% 之间,所以,确定采用基质匹配法定量,以降低基体影响。

表2 不同基质中亚乙基-1,2-双二硫代氨基甲酸酯的线性方程及线性相关系数和 LOQ

Table 2 Linear equations, correlation coefficients (r) and LOQs of EBDC-dimethyl in different sample matrix

样品基质	线性方程	相关系数 r	LOQ/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$
苹果	$Y=5.773 \times 10^4 X + 3.455 \times 10^4$	0.998 4	5
黄瓜	$Y=4.467 \times 10^4 X + 2.891 \times 10^4$	0.999 3	5
香菇	$Y=6.824 \times 10^4 X + 3.591 \times 10^4$	0.998 8	8

2.5 回收率与精密度

分别在未含有乙撑二硫代氨基甲酸酯类农药的阴性样品(苹果、黄瓜、香菇)中,添加 10、20、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3 个浓度水平的代森锰锌标准物质,每个浓度水平重复测定 6 次,回收率及精密度的数据如表 3 所示,加标回收率范围为 82.3%~115.1%,相对标准偏差范围为 2.3%~6.9%。

表3 代森锰锌的添加回收率与精密度($n=6$)

Table 3 Average recoveries and RSDs of Mancozeb in spiked samples ($n=6$)

样品	加标水平/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$					
	10		20		100	
	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
苹果	82.3	5.8	95.1	4.3	104.7	2.6
黄瓜	91.2	2.3	95.6	3.2	96.6	6.9
香菇	107.3	5.5	110.5	5.1	115.1	3.8

2.6 转换系数

由于国家标准规定二硫代氨基甲酸酯类农药按其酸热裂解产物二硫化碳(CS_2)计。本方法需将该测定值换算成 CS_2 以符合国家标准要求。各种乙撑二硫代氨基甲酸酯类农药换算为 CS_2 , 其系数为: 代森锌 0.553、代森铵 0.621、代森锰锌 0.563、代森联 0.562。

2.7 样品测定

在本文建立的试验条件下,对 50 批次市售蔬菜和水果进行测定,包括苹果、梨、黄瓜、辣椒、茄

子、香菇、白菜、及韭菜等样品,其中检出 1 批次香菇的乙撑二硫代氨基甲酸酯类农药阳性样品,含量为 50.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其它样品均未检出。香菇阳性样品(A)的多反应监测色谱图见图 8。

3 结论

本文建立了蔬菜和水果中乙撑二硫代氨基甲酸酯类农药的测定方法。与已有的文献方法相比,本方法采用碱性 EDTA- Na_2 溶液直接提取目标物,提高了提取效率;未使用表面活性剂进行甲酯化,

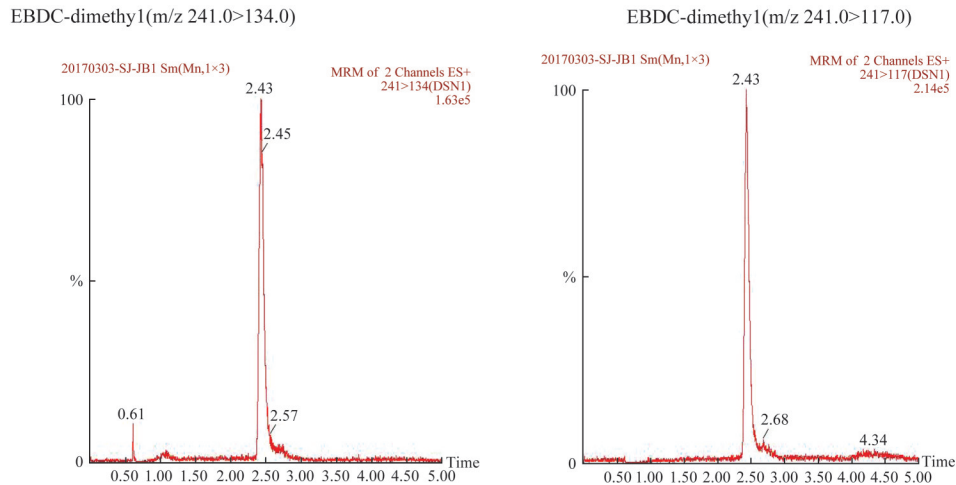


图8 香菇阳性样品(A)的多反应监测色谱图

Figure 8 MRM chromatogram of positive samples (A)

大大降低了对质谱的污染,提高了灵敏度;使用QuEChERS原理净化,缩短了净化过程;优化了色谱-质谱条件,使目标物的定量下限更低。代森锰锌、代森锌、代森联及代森铵检出限结果为水果 $5\mu\text{g}/\text{kg}$ 和蔬菜 $10\mu\text{g}/\text{kg}$ 。该方法样品前处理简便快速,定性、定量准确,可满足各种水果和蔬菜中乙撑二硫代氨基甲酸酯类农药快速准确检测。

参考文献

- [1] 祁瑞云. 农药残留危害及检测技术的分析[J]. 南方农业, 2016, 10(6): 173, 175.
- QI R Y. Analysis of pesticide residue hazards and detection techniques[J]. South China Agriculture, 2016, 10(6): 173, 175.
- [2] 李欢, 杨仁斌, 郭正元, 等. 代森锰锌在柑橘橘肉、橘皮及土壤中的残留分析[J]. 中国环境监测, 2009, 25(2): 94-96.
- LI H, YANG R B, GUO Z Y, et al. Residual analysis of mancozeb in orange and soil [J]. Environmental Monitoring in China, 2009, 25(2): 94-96.
- [3] 陈武瑛, 董丰收, 刘新刚, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定苹果中代森锰锌残留[J]. 分析化学, 2010, 38(4): 508-512.
- CHEN W Y, DONG F S, LIU X G, et al. Simplified method for determination of mancozeb residues in apple using ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2010, 38(4): 508-512.
- [4] WHO. Dithiocarbamate pesticides, ETU and PTU: A general introduction[J]. Environment Health Criteria, 1988, 78: 1-95.
- [5] 国家卫生健康委员会, 农业农村部, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- National Health Commission, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, State Administration for Market Regulation. National food safety standard—Maximum residue limits for pesticides in food: GB 2763—2021[S]. Beijing: Standards Press of China, 2021.
- [6] 郑志福, 高平章, 林如鹏, 等. 固相萃取-紫外分光光度法快速测定黄花蒿中青蒿素含量[J]. 药物分析杂志, 2015, 35(2): 255-260.
- ZHENG Z F, GAO P Z, LIN R P, et al. Rapid determination of artemisinin content in *Artemisia annua* L. by SPE-UV [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2015, 35(2): 255-260.
- [7] 张国文, 潘军辉, 阙青民. 偏最小二乘-分光光度法同时测定福美锌和代森锰农药残留量[J]. 分析实验室, 2006, 25(11): 27-33.
- ZHANG G W, PAN J H, QUE Q M. Simultaneous derivative spectrophotometric determination of ziram and maneb using partial least squares [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2006, 25(11): 27-33.
- [8] PERZ R C, VAN LISHAUT H, SCHWACK W. CS(2) blinds in Brassica crops: false positive results in the dithiocarbamate residue analysis by the acid digestion method [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(3): 792-796.
- [9] VRYZAS Z, PAPADAKIS E N, PAPADOPOULOU-MOURKIDOU E. Microwave-assisted extraction (MAE)-acid hydrolysis of dithiocarbamates for trace analysis in tobacco and peaches [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(8): 2220-2226.
- [10] 周伟峰, 王婷, 马兴华, 等. 顶空-气相色谱法测定土壤中代森锌的残留[J]. 环境化学, 2015, 34(7): 1380-1382.
- ZHOU W F, WANG T, MA X H, et al. Determination of mancozeb residues in soil by headspace gas chromatography [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(7): 1380-1382.
- [11] GARCINUÑO R M, FERNÁNDEZ-HERNANDO P, CÁMARA C. Simultaneous determination of maneb and its main metabolites in tomatoes by liquid chromatography using diode array ultraviolet absorbance detection [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1043(2): 225-229.
- [12] 曲明昕, 张广龙, 高师昀, 等. HS-GC/MS法测定土壤中代森锌残留含量分析方法的研究[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(1): 88-90.
- QU M X, ZHANG G L, GAO S Y, et al. Determination of zineb residues in soil by HS-GC/MS [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2015, 43(1): 88-90.
- [13] 马婧玮, 董姝君, 游文字, 等. 甲基化衍生-高效液相色谱法检测代森锰锌在花生中的残留量[J]. 农药学报, 2007, 9

- (3): 297-300.
- MA J W, DONG S J, YOU W Y, et al. Determination of residual mancozeb in peanuts sample by methylation derivation-high performance liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2007, 9(3): 297-300.
- [14] 国家质量监督检验检疫总局. 进出口茶叶中二硫代氨基甲酸酯: SN/T 0711—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Determination of dithiocarbamate (salt) residues in tea products for export. LC-MS/MS method: SN/T 0711—2011 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2011.
- [15] KAWAMOTO T, YANO M, MAKIHATA N. Development of a high-sensitivity quantitative analytical method for determining polycarbamate by gas chromatography-mass spectrometry incorporating temperature-programmable inlet on-column injection [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1074(1-2): 155-161.
- [16] 许允成, 朱杰丽, 张宇, 等. 人参及制品中二硫代氨基甲酸酯类杀菌剂残留量的测定研究[J]. 吉林农业大学学报, 2004, 26(2): 179-181.
- XU Y C, ZHU J L, ZHANG Y, et al. Studies on residue determination of dithiocarbamate antimicrobial in panax ginseng and its articles [J]. Journal of Jilin Agricultural University, 2004, 26(2): 179-181.
- [17] 张悦, 张正海, 李爱民, 等. 甲基化衍生-高效液相色谱法检测北五味子中的代森锰锌[J]. 湖北农业科学, 2015, 54(12): 3000-3002.
- ZHANG Y, ZHANG Z H, LI A M, et al. Determination of mancozeb in *Schisandra chinensis* (Turcz.) bail. by methylation-derived UPLC [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2015, 54(12): 3000-3002.
- [18] 杨桂强, 姚建仁, 郑永权, 等. EBDCs 杀菌剂及代谢物 ETU 的毒理学研究进展[J]. 现代农药, 2005, 4(1): 6-9.
- YANG G Q, YAO J R, ZHENG Y Q, et al. Research progress on toxicology of EBDCs and metabolite ETU [J]. Modern Agrochemicals, 2005, 4(1): 6-9.
- [19] 张聪, 游菁菁, 陈亮, 等. 多壁碳纳米管 QuEChERS-液相色谱-串联质谱法快速检测茶叶中氯虫苯甲酰胺残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(20): 8062-8067.
- ZHANG C, YOU J J, CHEN L, et al. Rapid determination of chlorantraniliprole in tea by multi-walled carbon nanotubes QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(20): 8062-8067.
- [20] 高敏, 屈冠群, 张晶晶. QuEChERS-超高效液相色谱-质谱法测定葡萄中代森锰锌动态残留研究[J]. 宁夏农林科技, 2021, 62(3): 62-65.
- GAO M, QU G Q, ZHANG J J. Determination of dynamic residues in grape by QuEChERS-HPLC-MS/MS [J]. Ningxia Journal of Agriculture and Forestry Science and Technology, 2021, 62(3): 62-65.