

改良 QuEChERS – 高效液相色谱 – 串联质谱法检测 植物油中的 10 种植物生长调节剂

何晓明¹, 沈雄雅¹, 赵月钧¹, 叶冰洁¹, 章舒祺²

(1. 绿城农科检测技术有限公司, 杭州 310052; 2. 丽水蓝城农科检测技术有限公司, 浙江 丽水 323000)

摘要:采用改良 QuEChERS 技术作为前处理方法, 建立了植物油中 10 种植物生长调节剂(PGRs) 的高效液相色谱 – 串联质谱快速检测方法。样品用酸化乙腈提取, 经增强型基质去除吸附剂 (EMR – Lipid) 净化, 然后用高效液相色谱 – 串联质谱仪多反应监测模式检测, 外标法定量。结果表明: 方法线性范围 1 ~ 100 $\mu\text{g/L}$, 10 种 PGRs 线性关系良好, 相关系数(r) 为 0.991 ~ 0.998; 检出限为 0.014 ~ 0.188 $\mu\text{g/kg}$, 定量限为 0.048 ~ 0.625 $\mu\text{g/kg}$; 10 种 PGRs 的回收率在 70.2% ~ 94.7% 之间, RSD 为 1.2% ~ 10.2%。该方法准确、快速、重复性好, 适用于植物油中植物生长调节剂的测定。

关键词: QuEChERS; EMR – Lipid; 高效液相色谱 – 串联质谱法; 植物油; 植物生长调节剂

中图分类号: O657.63; TS227 文献标识码: A 文章编号: 1003 – 7969(2020)03 – 0048 – 06

Determination of ten plant growth regulators in vegetable oils by improved QuEChERS – high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry

HE Xiaoming¹, SHEN Xiongya¹, ZHAO Yuejun¹, YE Bingjie¹, ZHANG Shuqi²

(1. Greentown Agricultural Detection Technology Co., Ltd., Hangzhou 310052, China;

2. Lishui Bluetown Agricultural Testing Technology Co., Ltd., Lishui 323000, Zhejiang, China)

Abstract: A rapid method for the simultaneous determination of ten plant growth regulators in vegetable oils was developed by using high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry (HPLC – MS/MS) based on modified QuEChERS sample pretreatment method. Samples were extracted with acidic acetonitrile, and cleaned up by Enhanced Matrix Removal Lipid (EMR – Lipid). The analytes were detected in the multi – reaction monitoring (MRM) mode and quantified by the external standard method. The calibration curves of ten plant growth regulators were linear well in the corresponding concentration ranges of 1 – 100 $\mu\text{g/L}$, with correlation coefficient(r) of 0.991 – 0.998. The limits of detection and quantification were 0.014 – 0.188 $\mu\text{g/kg}$ and 0.048 – 0.625 $\mu\text{g/kg}$, respectively. The average recoveries of ten plant growth regulators ranged from 70.2% to 94.7% with relative standard deviations ($RSDs$) of 1.2% – 10.2%. The method was quick, accurate, and sensitive, and was suitable for the determination of ten plant growth regulators in vegetable oils.

Key words: QuEChERS; EMR – Lipid; high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry; vegetable oil; plant growth regulator

收稿日期: 2019 – 05 – 17; 修回日期: 2019 – 07 – 24

基金项目: 国家重点研发计划资助(2018YFC1602800)

作者简介: 何晓明(1984), 男, 工程师, 主要从事食品安全检测方面的工作(E-mail) 100he@163.com。

通信作者: 章舒祺, 工程师(E-mail) z_suqi@sina.com。

植物生长调节剂(Plant growth regulators, PGRs) 是一种与天然植物激素功能相似, 具有促进植物生长、提高作物品质的人工合成化合物, 广泛应用于油料作物生产中, 如 6 – 苄基腺嘌呤在油菜, 2, 4 – 二

氯苯氧乙酸在大豆,多效唑、烯效唑在花生生产中均已普遍使用^[1-3]。随着 PGRs 使用的日益增多,其安全性也越来越受到重视。研究表明,残留在植物中的 PGRs 可通过食物链对人体健康产生危害^[4-5]。但目前我国 PGRs 的研究大多针对蔬菜、瓜果等初级农产品,对于油料作物,特别是植物油的限量制定方面还不完善,GB 2763—2016《食品中农药最大残留限量》中仅规定了菜籽油中的多效唑限量为 0.5 mg/kg,没有包含 6-苄基腺嘌呤、2,4-二氯苯氧乙酸、烯效唑等常见 PGRs。

植物油中农药残留检测的难点在于其高含量的油脂成分所带来的基质效应,如果样品净化不充分容易对分析造成干扰,还会污染仪器,降低仪器使用寿命。传统的提取净化方法主要是固相萃取法^[6-7]和凝胶色谱法^[8-9],虽能获得较好的净化效果,但存在操作烦琐、处理时间长、成本高的问题。QuEChERS 方法由于快速、简单、廉价、高效、耐用、安全的特点,在植物油农药残留检测中的应用日趋增多^[10-11],但传统的 QuEChERS 方法主要针对蔬菜、水果等含水量多、基质干扰少的样品,应用于高脂肪含量样品时,选择性不够高,净化效果不理想,对检测结果的精密度和准确度产生影响^[12]。

本实验采用改良的 QuEChERS 方法,结合高效液相色谱-串联质谱法用于植物油中 10 种 PGRs 的测定,以期监管部门制定相关限量标准提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

市售植物油。甲酸、乙腈和甲醇(HPLC级,美国 Thermo 公司);增强型基质去除吸附剂(EMR-Lipid,美国 Agilent 公司);十八烷基键合硅胶吸附剂(C18),N-丙基乙二胺(PSA)(天津博纳艾杰尔科技有限公司);实验用水为 Milli-Q 超纯水;其他试剂均为分析纯。10 种 PGRs 标准品,即 6-苄基腺嘌呤、吲哚乙酸、吲哚丁酸、2,4-二氯苯氧乙酸、4-氯苯氧乙酸、氯吡啶、多效唑、噻苯隆、4-氟苯氧乙酸和异戊烯腺嘌呤,纯度均大于 95%,购于 Dr. Ehrenstorfer 公司。

1.1.2 仪器与设备

LC-MS 8050 三重四级杆液相色谱-串联质谱仪(日本 Shimadzu 公司);DMT-2500 多管涡旋混合仪(杭州米欧仪器有限公司);ST16R 高速冷冻离心机(美国 Thermo 公司);超纯水机(美国 Millipore

公司);KQ-500E 超声波清洗器(500 W)。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液配制

分别称取 10 种 PGRs 标准品,用甲醇定容,配制成 100 mg/L 的标准储备液,4℃下避光保存。用时根据需要用空白基质提取液逐级稀释配成适当浓度的混合标准工作液。

1.2.2 样品前处理

称取 2.00 g 植物油样品于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 1% (体积分数,下同)甲酸-乙腈溶液,超声提取 10 min,8 000 r/min 离心 3 min,上清液待净化。移取 4 mL 上清液至装有 0.5 g EMR-Lipid 净化管中(使用前用 2 mL 水充分润湿活化),涡旋 2 min,8 000 r/min 离心 3 min,取净化液至已提前加入 0.5 g 氯化钠和 1.0 g 无水硫酸镁的 10 mL 离心管中,涡旋 1 min,8 000 r/min 离心 3 min,将净化液移入 10 mL 离心管中,40℃下氮吹至干,加入 1.0 mL 10% 甲醇水溶液复溶,过 0.22 μm 滤膜,供高效液相色谱-串联质谱仪测定。

1.2.3 色谱条件

色谱柱为 ACQUITY UPLC HSS T3(2.1 mm × 100 mm,1.8 μm);进样量 3 μL;柱温 30℃;流动相为 0.1% 甲酸-2 mmol/L 甲酸铵水溶液(A)和甲醇(B);流速 0.3 mL/min;采用梯度洗脱,洗脱程序为 0~0.5 min 10% B,0.5~1.5 min 10%~30% B,1.5~5.5 min 30%~70% B,5.5~6.5 min 70% B,6.5~7.5 min 70%~10% B。

1.2.4 质谱条件

电喷雾离子源(ESI)温度 400℃,毛细管电压 4 000 V;扫描方式为正、负离子模式;雾化气流量 3.0 L/min;加热气流量 10.0 L/min;定性与定量离子对、碰撞能量等参数见表 1。

1.2.5 数据分析

采用 SPSS 20 软件进行单因素方差分析,以 $P < 0.05$ 为差异有统计学意义。

2 结果与分析

2.1 质谱条件的优化

采用电喷雾离子源,在正、负离子扫描模式下对 10 种 PGRs 的单一标准溶液进行母离子全扫描,再对其子离子全扫描。参照欧盟 EU 第 2002/657/EC 号决议中的有关规定^[13],每个目标物选择 2 对响应值较高的特征离子对作为定量及定性离子化,最后以多反应监测模式优化各种质谱参数,相关参数见表 1。

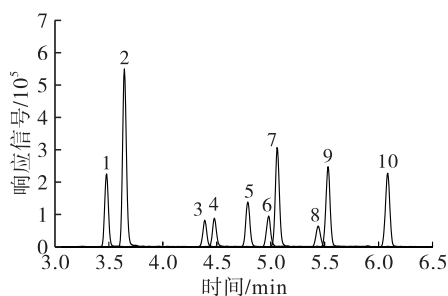
表 1 10 种 PGRs 的质谱参数

化合物	离子源	离子对 (m/z)	Q1 预偏压/V	碰撞能量/eV	Q3 预偏压/V
6-苄基腺嘌呤	-	224.20/133.15*, 224.20/106.00	24,24	21,31	25,19
吲哚乙酸	+	176.00/130.05*, 176.00/77.10	13,13	17,44	24,30
吲哚丁酸	+	204.10/186.10*, 204.10/130.10	22,22	12,26	19,23
2,4-二氯苯氧乙酸	-	219.00/161.15*, 219.00/125.10	24,24	12,25	29,21
4-氯苯氧乙酸	-	185.00/126.95, 185.00/91.00*	13,13	14,36	22,26
氯吡脞	+	248.10/129.05*, 248.10/93.10	28,27	16,32	24,16
多效唑	+	294.10/125.05*, 294.10/70.05	15,15	21,40	28,22
噻苯隆	-	219.20/100.10*, 219.20/71.10	23,23	9,32	30,22
4-氟苯氧乙酸	-	169.20/110.90*, 169.20/94.90	18,18	14,15	18,28
异戊烯腺嘌呤	-	202.30/133.20*, 202.30/157.90	24,23	21,24	12,24

注: * 为定量离子。

2.2 色谱条件的优化

流动相的选择对目标物的离子化及质谱检测的灵敏度有一定作用。结合文献报道^[2,14-15],分别以甲醇、乙腈作为有机相,0.1%甲酸-2 mmol/L 甲酸铵、0.1%甲酸-5 mmol/L 甲酸铵、0.5%甲酸-2 mmol/L 甲酸铵和 0.5%甲酸-5 mmol/L 甲酸铵作为水相,比较了不同流动相下的分离效果。结果表明,采用甲醇作为有机相时,分离效果好于乙腈;水相中加入 0.1%甲酸时,10 种 PGRs 峰形和灵敏度均较好,而加入 0.5%甲酸时,吲哚乙酸、吲哚丁酸、氯吡脞和多效唑的响应值明显上升,但系统中酸含量增加,降低了负离子扫描下 6-苄基腺嘌呤、2,4-二氯苯氧乙酸、4-氯苯氧乙酸、噻苯隆、4-氟苯氧乙酸和异戊烯腺嘌呤的响应强度。对比了 0.1%甲酸-2 mmol/L 甲酸铵和 0.1%甲酸-5 mmol/L 甲酸铵作为水相时的分离效果,结果发现,使用 0.1%甲酸-2 mmol/L 甲酸铵时分离度和重复性更好。因此,选择 0.1%甲酸-2 mmol/L 甲酸铵与甲醇作为流动相。10 种 PGRs 的总离子流色谱图见图 1。



注:1. 异戊烯腺嘌呤;2. 6-苄基腺嘌呤;3. 吲哚乙酸;4. 4-氟苯氧乙酸;5. 噻苯隆;6. 4-氯苯氧乙酸;7. 吲哚丁酸;8. 氯吡脞;9. 2,4-二氯苯氧乙酸;10. 多效唑。

图 1 高效液相色谱-串联质谱测定 10 种 PGRs 标准溶液 (10 µg/L) 的总离子流色谱图

2.3 前处理方法的优化

2.3.1 提取溶剂的优化

目前 QuEChERS 方法提取溶剂大多采用甲醇或乙腈,以及酸性的甲醇或乙腈^[16]。以 10 种 PGRs 添加水平为 5 µg/kg 的植物油样品为实验材料,分别比较了甲醇、乙腈、1%甲酸-甲醇溶液、1%甲酸-乙腈溶液对 10 种 PGRs 回收率的影响,结果见图 2。

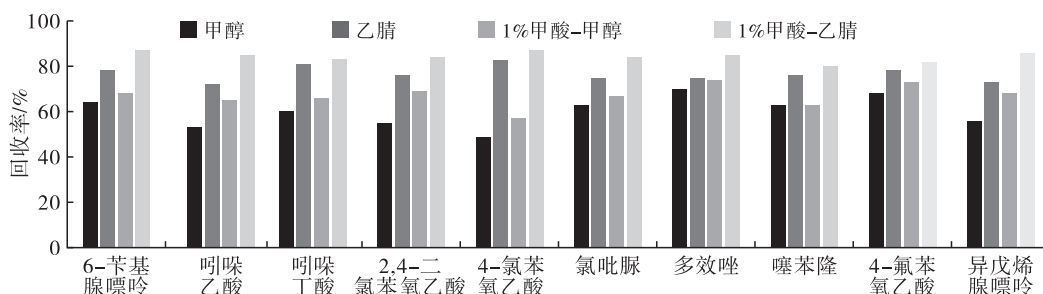


图 2 不同提取溶剂对 10 种 PGRs 提取效果的影响

从图 2 可以看出,甲醇和酸性甲醇的基质效应较大而导致回收率偏低,酸性乙腈的提取效果最好。这可能因为用甲醇提取时植物油中的杂质随着目标物一起被提取出来,对检测结果产生影响^[17]。此外,PGRs 属于酸性化合物,在乙腈中添加适量的甲酸可

以抑制 PGRs 在溶液中电离成离子形态,提高提取效率。因此,选择 1%甲酸-乙腈溶液作为提取溶剂。

2.3.2 提取方法的优化

以 10 种 PGRs 添加水平为 5 µg/kg 的植物油样品为实验材料,考察了振荡提取 (2 000 r/min,

40 ℃)与超声提取(200 W,40 ℃)两种方法的回收率,结果见图3。

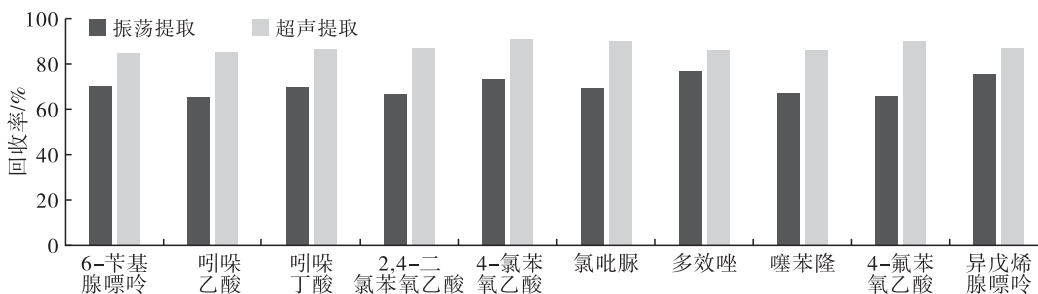


图3 不同提取方法对10种PGRs提取效果的影响

从图3可以看出,10种PGRs经振荡提取后回收率在65.3%~77.1%,超声提取后10种PGRs回收率上升至84.9%~90.7%。

进一步比较了不同的超声时间(5、10、20、30 min)对10种PGRs回收率的影响。结果显示,回收率随着超声时间的延长而增加,在10 min时趋于平衡,继续延长超声时间,回收率基本不变。因此,选择超声时间10 min。

2.3.3 净化方法的优化

植物油样品中主要的基质干扰为脂类物质,其会干扰目标物的测定,因此选择合适的吸附剂除去

脂类干扰成为QuEChERS方法的关键。对传统QuEChERS方法中常用的吸附剂C18、PSA和增强型基质去除吸附剂EMR-Lipid进行考察。取1 mL空白植物油提取液分别加入0.5 g EMR-Lipid、0.5 g C18和0.5 g PSA,得到净化后基质溶液,以基质效应(ME)评价3种吸附剂对10种PGRs的净化效果。 $ME = \text{基质空白加标溶液响应值} / \text{空白溶剂中加标溶液响应值} \times 100\%$ 。ME值越高,表示经净化后目标物信号越强,基质干扰越低,净化效果越理想。3种吸附剂对10种PGRs净化效果的影响见图4。

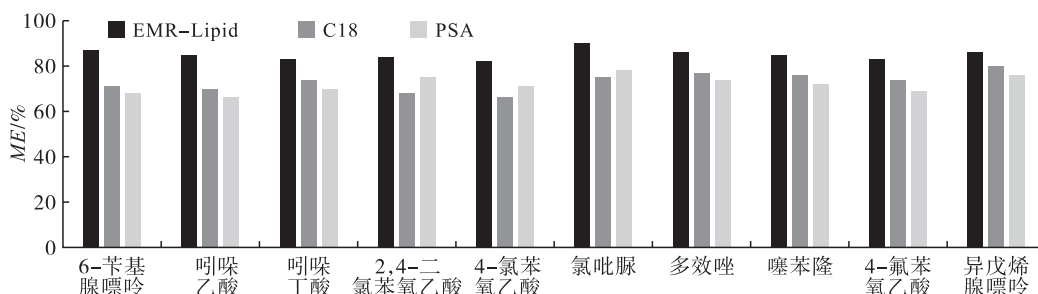


图4 不同吸附剂对10种PGRs净化效果的影响

由图4可以看出:传统吸附剂C18、PSA对高油脂样品净化效果不理想,净化液较混浊,10种PGRs的ME值均低于80%;采用EMR-Lipid净化效果最好,10种PGRs的ME值在82.1%~90.3%之间,基质干扰小,加标样品的分离度和峰形均较好。这可能是与硅胶基质为主键合C18、PSA等吸附剂相比,特殊聚合物基质EMR-Lipid能够专门吸附C₅及以上的长链脂类,选择吸附性好,可以获得理想的除脂净化效果^[18-19]。

PGRs在植物油中以痕量存在,加大样品浓缩倍数是提高方法灵敏度的有效手段,但由于吸附剂吸附能力有限,样品净化量过大则会影响净化效果。实验考察了不同样品净化量(1、2、4、6、8 mL)对PGRs净化效果的影响,发现样品净化量超过4 mL时,吲哚丁酸、氯吡脞、异戊烯腺嘌呤的回收率有不同程度的下降,这可能是未被消除的杂质所造成的

基质效应。因此,选择4 mL提取液进行EMR-Lipid净化。

2.4 方法学验证

2.4.1 标准曲线、检出限与定量限

由2.3.3结果可知,在经过QuEChERS净化处理后仍存在一定的基质效应,因此采用基质匹配工作标准曲线作为校正曲线,以消除基质效应带来的偏差。用空白植物油样品提取液作为溶液配制标准工作曲线溶液,按1.2.3、1.2.4方法进行测定,以定量离子的峰面积为纵坐标,以相应溶液的质量浓度为横坐标,绘制标准曲线,在最低添加水平下,以3倍信噪比确定方法检出限,以10倍信噪比确定方法定量限,结果见表2。由表2可知,在1~100 μg/L范围内,10种PGRs线性关系良好,相关系数(r)为0.991~0.998,检出限为0.014~0.188 μg/kg,定量限为0.048~0.625 μg/kg。

表2 10种PGRs的线性范围、回归方程、相关系数、检出限和定量限

化合物	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	回归方程	相关系数(r)	检出限/($\mu\text{g/kg}$)	定量限/($\mu\text{g/kg}$)
6-苄基腺嘌呤	1~100	$y = 121\ 499x + 119\ 087$	0.996	0.061	0.204
吲哚乙酸	1~100	$y = 20\ 255x + 1\ 712$	0.998	0.065	0.217
吲哚丁酸	1~100	$y = 74\ 710x + 67\ 618$	0.993	0.031	0.102
2,4-二氯苯氧乙酸	1~100	$y = 62\ 567x + 43\ 380$	0.997	0.083	0.278
4-氯苯氧乙酸	1~100	$y = 24\ 961x - 38\ 319$	0.993	0.023	0.075
氯吡啶	1~100	$y = 16\ 210x + 20\ 272$	0.993	0.086	0.286
多效唑	1~100	$y = 525\ 996x + 346\ 949$	0.998	0.014	0.048
噻苯隆	1~100	$y = 237\ 172x + 141\ 329$	0.994	0.033	0.110
4-氟苯氧乙酸	1~100	$y = 16\ 133x + 68\ 362$	0.991	0.046	0.152
异戊烯腺嘌呤	1~100	$y = 43\ 857x + 74\ 868$	0.992	0.188	0.625

2.4.2 回收率与精密度 中、低3个水平的混合标准溶液,回收率与相对标准
在空白菜籽油、大豆油和花生油样品中添加高、偏差(RSD)结果见表3。

表3 空白样品中10种PGRs的加标回收率和相对标准偏差($n=6$)

化合物	添加水平/ ($\mu\text{g/kg}$)	菜籽油		大豆油		花生油	
		回收率/%	RSD /%	回收率/%	RSD /%	回收率/%	RSD /%
6-苄基腺嘌呤	1	75.2	4.2	73.8	5.7	72.7	5.6
	5	74.3	8.1	76.9	6.0	78.2	7.0
	10	84.5	4.5	81.7	9.1	84.0	4.7
吲哚乙酸	1	77.8	7.1	70.6	3.2	86.9	3.8
	5	72.6	5.9	82.1	1.5	85.1	3.0
	10	83.9	3.8	78.3	6.2	94.7	2.5
吲哚丁酸	1	73.8	6.9	77.5	6.4	74.7	10.2
	5	77.2	6.0	73.9	5.3	81.1	8.3
	10	87.4	5.3	82.6	5.8	86.2	6.9
2,4-二氯苯氧乙酸	1	75.3	7.7	74.2	3.2	70.5	6.7
	5	78.0	2.8	78.7	4.1	78.4	7.3
	10	85.0	4.2	83.3	3.8	83.0	5.1
4-氯苯氧乙酸	1	74.7	7.0	75.6	2.1	73.1	9.2
	5	84.0	7.1	73.8	4.8	80.4	7.3
	10	92.4	5.4	82.3	5.0	83.8	5.6
氯吡啶	1	80.8	4.1	83.4	4.4	73.6	7.7
	5	81.5	1.2	81.9	7.5	75.8	3.6
	10	89.4	4.7	90.0	8.2	84.9	2.5
多效唑	1	71.2	6.7	78.3	6.4	82.6	3.7
	5	76.7	4.0	75.2	3.5	80.3	2.5
	10	84.5	4.4	86.1	3.2	90.8	6.3
噻苯隆	1	72.6	7.5	77.1	6.2	74.6	6.4
	5	71.9	6.7	80.8	6.4	73.8	5.6
	10	86.2	3.6	85.5	3.6	85.7	4.7
4-氟苯氧乙酸	1	70.2	5.8	73.2	3.8	77.5	5.7
	5	74.5	5.6	75.6	2.6	74.7	2.4
	10	87.1	3.5	83.5	2.1	84.1	2.6
异戊烯腺嘌呤	1	73.0	4.9	74.3	8.2	71.7	3.7
	5	72.4	7.3	78.5	6.4	80.7	1.8
	10	81.6	4.0	88.4	4.2	79.6	2.5

由表3可知,在优化的实验条件下10种PGRs 10.2%,准确度与精密度能满足实际分析的要求。
的回收率在70.2%~94.7%之间, RSD 为1.2%~

2.5 与国标方法的比较

与 GB/T 20770—2008 方法进行比较,本方法的优势体现在以下几个方面:①检测的植物生长调节剂种类由 2 种增加至 10 种,覆盖面更广;②对于高油脂样品的分析更具有针对性,灵敏度更高;③国标的净化方式为凝胶色谱净化,存在净化时间长、操作烦琐、有机溶剂使用量大的问题,本方法直接通过 QuEChERS 方法净化,所用的试剂少、简单、易于操作。

2.6 实际样品的测定

采用本方法对 30 批次市售菜籽油、大豆油和花生油进行测定。检测结果表明,上述 10 种 PGRs 均未检出。考虑到此次被检样品来自于大型超市品牌厂家生产,而植物油生产企业众多,有不少小型植物油生产企业,质量意识淡薄,有潜在的质量安全风险,所以植物油中 PGRs 残留问题仍需连续监测。

3 结论

本实验将新型吸附剂 EMR - Lipid 应用到的 QuEChERS 前处理方法,并结合高效液相色谱 - 串联质谱法建立了同时测定植物油中 10 种 PGRs 检测方法。本方法线性范围为 1 ~ 100 $\mu\text{g}/\text{L}$, 10 种 PGRs 线性关系良好,相关系数(r)为 0.991 ~ 0.998。检出限为 0.014 ~ 0.188 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为 0.048 ~ 0.625 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。10 种 PGRs 的回收率在 70.2% ~ 94.7% 之间, RSD 为 1.2% ~ 10.2%。相比于传统 QuEChERS 法,本方法除脂净化效果更好,可用于植物油中多种 PGRs 残留的快速筛查和确证,为植物油中 PGRs 限量的设定建立前期风险监测基础。

参考文献:

- [1] 刘靖靖, 宫萍, 张晓梅, 等. 液相色谱 - 四级杆飞行时间质谱法快速测定草莓中 6 种植物生长调节剂的残留量[J]. 色谱, 2012, 30(10):1012 - 1016.
- [2] 诸力, 王晨, 陈红平, 等. 超高效液相色谱 - 串联质谱法同时测定茶叶中 11 种植物生长调节剂及吡虫啉、啉虫脒的残留[J]. 分析化学, 2017, 45(4):529 - 536.
- [3] 赵健, 张宇. 全自动固相萃取 - 气相色谱 - 质谱联用法测定油料作物中 2, 4 - 二氯苯氧乙酸和 2, 4, 5 - 三氯苯氧乙酸的残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(9): 3611 - 3618.
- [4] 潘瑞焱. 重视植物生长调节剂的残毒问题[J]. 生物学通报, 2002, 37(4):4 - 7.
- [5] 曹洪恩, 夏慧, 杨益众. 植物生长调节剂的毒理学研究进展[J]. 毒理学杂志, 2011, 25(5):383 - 387.
- [6] MUHAMAD H, ZAINUDIN B H, BAKAR N K A. Comparative study of different clean - up techniques for the determination of λ - cyhalothrin and cypermethrin in palm oil matrices by gas chromatography with electron capture detection[J]. Food Chem, 2012, 134(4):2489 - 2496.
- [7] CHEN B Y, CHIEW L C. LC - MSMS analysis of acetamiprid residue in crude palm oil[J]. Lipid Sci, 2012, 114(12):1358 - 1361.
- [8] 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.
- [9] 史晓梅, 章晴, 杨永坛, 等. 凝胶渗透色谱净化结合气相色谱 - 三重四级杆质谱法测定植物油中多农药残留量[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(10):156 - 162.
- [10] SOBHANZADEH E, BAKAR N K A, ABAS M R A, et al. A simple and efficient multi - residue method based on QuEChERS for pesticides determination in palm oil by liquid chromatography time - of - flight mass spectrometry[J]. Environ Monit Assess, 2012, 184(9):5821 - 5828.
- [11] 徐娟, 王岚, 黄华军, 等. 低温冷冻及分散固相萃取净化 - 超高效液相色谱 - 串联质谱法测定植物油中 104 种农药残留[J]. 色谱, 2015, 33(3):242 - 249.
- [12] 陈林, 温家欣, 吴霞, 等. 改良 QuEChERS 技术结合液相色谱 - 串联质谱联用法同时快速检测辣椒制品中 14 种非法添加工业染料[J]. 食品科学, 2017, 38(3):296 - 302.
- [13] European Commission. Commission Decision 2002/657/EC of 12 August 2002 Implementing Council Directive 96/23/EC Concern Performance of Analytical Methods and the Interpretation of Results[S]. Belgium, Brussels: Official Journal of the European Commission, 2002.
- [14] 张沪文, 焦广睿, 王柯, 等. QuEChERS - 高效液相色谱 - 串联质谱法同时测定果蔬中 26 种植物生长调节剂残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(7):2677 - 2689.
- [15] 陈金斌, 张伊, 张晓景, 等. 固相萃取 - 超高效液相色谱 - 串联质谱法测定果蔬中 34 种植物生长调节剂的残留量[J]. 理化检验 - 化学分册, 2018, 54(7):774 - 782.
- [16] 林涛, 邵金良, 刘兴勇, 等. QuEChERS - 超高效液相色谱 - 串联质谱法测定蔬菜中 41 种农药残留[J]. 色谱, 2015, 33(3):235 - 241.
- [17] 魏斌, 朱臻怡, 张科, 等. 气相色谱 - 质谱/负化学源法同时检测芝麻调和油中 9 种拟菊酯农药[J]. 中国油脂, 2016, 41(1):88 - 91.
- [18] 宫小明, 华萌萌, 王洪涛, 等. QuEChERS/UPLC - MS/MS 法测定水产品中孔雀石绿和结晶紫及其代谢物[J]. 分析测试学报, 2017, 36(7):897 - 901.
- [19] 杨欢, 吴小亮, 张函彤, 等. 超声辅助提取 - 液相色谱 - 串联质谱法同时测定油料作物中 6 种新型乙酰乳酸合成酶抑制剂类除草剂残留[J]. 色谱, 2018, 36(11):1132 - 1139.