

高效液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中9种农药残留

朱之炯¹, 柳 菡^{1*}, 宁倩倩¹, 张 健¹, 沈伟健¹,
陈惠兰¹, 沈崇钰¹, 谢 文²

(1. 南京海关动植物与食品检测中心, 江苏 南京 210019; 2. 杭州海关, 浙江 杭州 310016)

摘要:建立了同时测定蜂蜜中9种苯并咪唑类和新烟碱类农药的全自动固相萃取-高效液相色谱-串联质谱检测方法。蜂蜜样品用磷酸盐缓冲液(pH=7.8)溶解,超声提取,经亲水亲脂平衡(hydrophilic-lipophilic balance, HLB)固相萃取小柱净化,氮吹浓缩,定容,过滤膜后进行高效液相色谱-串联质谱分析,采用多反应监测(MRM)模式测定,以内标法定量。结果表明,在0.002~0.05 mg/L范围内9种农药呈现出较好的线性关系(相关系数 $r^2 \geq 0.99$),检出限和定量限分别为0.1~1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和0.3~2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。对阴性蜂蜜,在5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3个水平下分别进行加标回收试验,测出9种农药的平均回收率在78.2%~101.2%之间,相对标准偏差为1.3%~14.3%($n=6$)。该方法可适用于大批量蜂蜜样品的快速准确测定。

关键词:高效液相色谱-串联质谱法;苯并咪唑类农药;新烟碱类农药;蜂蜜

中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-8713(2019)01-0008-07

Determination of nine pesticide residues in honey using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZHU Zhitong¹, LIU Han^{1*}, NING Qianqian¹, ZHANG Jian¹, SHEN Weijian¹,
CHEN Huilan¹, SHEN Chongyu¹, XIE Wen²

(1. Animal, Plant and Food Inspection Center, Nanjing Customs, Nanjing 210019, China;

2. Hangzhou Customs, Hangzhou 310016, China)

Abstract: A method is proposed for the simultaneous determination of nine benzimidazole and neonicotinoid pesticides present in honey by employing automatic solid-phase extraction with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). A honey sample was dissolved in a phosphate buffer (pH=7.8) followed by ultrasonic extraction. The extracts were then purified through solid-phase extraction (SPE) with hydrophilic-lipophilic balance (HLB) cartridges. Finally, nitrogen was blown on the obtained mixture, and the mixture was subsequently filtered for conducting HPLC-MS/MS analysis. Nine compounds were detected under the multiple reaction monitoring (MRM) mode, and the corresponding quantification was performed by employing the method of internal standards. The nine detected pesticides demonstrated good linearity in the range of 0.002–0.05 mg/L, with the correlation coefficient values (r^2) being higher than 0.99. The limits of detection (LODs) ($S/N=3$) and limits of quantification (LOQs) ($S/N=10$) were found to be in the ranges of 0.1–1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 0.3–2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. Furthermore, the results indicated that the recoveries of the nine

收稿日期:2018-09-04

* 通讯联系人.E-mail:29186059@qq.com.

基金项目:政府间国际科技创新合作重点专项(2017YFE0110800).

Foundation item: Key Projects of International Scientific and Technological Innovation Cooperation Between Governments (No. 2017YFE0110800).

detected pesticides range from 78.2% - 101.2% at three spiked levels of 5.0, 10.0, and 20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ with a relative standard deviation (RSD) range of 1.3% - 14.3% ($n=6$). Hence, the proposed method is rapid and can be employed for accurate determination of pesticide residues in large quantities of honey samples.

Key words: high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS); benzimidazole pesticides; neonicotinoid pesticides; honey

苯并咪唑类农药是一类低毒高效内吸性的广谱杀菌剂^[1]。其中多菌灵(carbendazim)、甲基托布津(thiophanate-methyl)及乙基托布津(thiophanate-ethyl)较为常见,在水果蔬菜及农副产品中检出率较高^[2,3]。其中多菌灵的急性毒性比较低,但它在自然界中降解半衰期长,可通过食物链蓄积对人类身体健康尤其是生殖系统造成危害^[4]。而甲基托布津不稳定,会在植物体内中转化为多菌灵^[5]。洛苯达唑(lobendazole,即 ethyl *N*-(1*H*-benzimidazol-2-yl) carbamate,简称 EBC)是乙基托布津在生物体内的代谢物^[5]。研究表明,其小鼠静脉注射半数致死量(lethal median dose, LD50)为 180 mg/kg,具有一定的生殖毒性,能够影响胎儿的肌肉骨骼发育,具有一定的致畸性^[6]。

新烟碱类农药是一类昆虫乙酰胆碱受体激动剂,能引发剧烈的神经毒害效应^[1]。其中常见的有吡虫啉、啶虫脒、噻虫胺、噻虫嗪等。虽然对哺乳动物无毒害作用,但新烟碱类杀虫剂会对蜜蜂免疫系统和中枢神经系统等造成损伤,甚至引起蜜蜂急性中毒死亡^[7],不仅仅使养蜂业承受了巨大的经济损失,更会危害整个生态系统。

蜂蜜是一种营养丰富的纯天然滋养食品。但由于蜜蜂在采蜜过程中采集了被农药污染的花粉及蜂农不恰当使用的农药,导致蜂蜜中的农药残留量有可能超标。研究表明,全球超过 75% 的蜂蜜含有至少一种农药的残留^[8]。目前,欧盟规定蜂蜜中多菌灵和苯菌灵总和不超过 1.0 mg/kg^[9],并自 2013 年以来限用并将全面禁用 3 种新烟碱类杀虫剂(吡虫啉、噻虫胺和噻虫嗪)^[10]。而我国暂未规定蜂蜜中这两类农药的残留限量。

目前国内分别检测苯并咪唑类和新烟碱类农药残留的文献有很多,包括了紫外可见分光光度法^[11]、免疫化学法^[12,13]、高效液相色谱法^[14,15]、高效液相色谱-质谱联用法^[16,17]和离子交换色谱法^[18]等方法。其中,高效液相色谱-质谱联用法抗干扰能力强,灵敏度高,是主要的分析方法。但针对蜂蜜基

质的研究不多,且同时涉及两类农药的较少,对洛苯达唑的研究报道极少。蜂蜜中含有大量的糖类物质和少量的有机杂质,蜂蜜中农药残留的前处理方法有液液萃取法^[16]、分散固相萃取法^[17]和固相萃取法^[19]等。由于基质效应的存在,报道的研究大多使用基质校准曲线。本研究针对 4 种苯并咪唑类农药(多菌灵、甲基托布津、乙基托布津、洛苯达唑)和 5 种新烟碱类农药(吡虫啉、啶虫脒、呋虫胺、烯啶酰胺和氟啶虫酰胺),采用同位素内标法定量,在此基础上比较了不同的溶解试剂和前处理净化方式,建立了蜂蜜中 9 种苯并咪唑类和新烟碱类农药残留的全自动固相萃取-高效液相色谱-串联质谱测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 1260 Infinity II 高效液相色谱仪和 Agilent 6470A 三重四极杆质谱仪(美国 Agilent 公司);真空氮气吹干仪(美国 Caliper 公司); Heraeus Mutifuge X1R 离心机(美国 Thermo-Fisher 公司); Smart-N 超纯水机(美国 Millipore 公司);亲水亲脂平衡(hydrophilic-lipophilic balance, HLB)固相萃取柱(美国 WATERS 公司); Preval SPE 304+全自动固相萃取装置(北京普立泰科仪器公司)。

多菌灵、甲基托布津、乙基托布津、吡虫啉、啶虫脒、呋虫胺、烯啶虫胺和氟啶虫酰胺,纯度均高于 97%(德国 Dr. Ehrenstorfer 公司);洛苯达唑,纯度高于 99%(北京曼哈格生物科技有限公司);多菌灵-D4、吡虫啉-D4,纯度均高于 97%(美国 Sigma-Aldrich 公司);甲醇、甲酸、乙腈、乙酸乙酯,均为色谱纯(德国 Merck 公司);水合磷酸二氢钾,分析纯(南京化学试剂有限公司);*N*-丙基乙二胺(PSA),40~60 μm (美国 Sepax Technologies 公司);实验用蜂蜜样品均购自超市。

1.2 标准溶液的配制

标准储备液:准确称取 9 种农药标准品各 5.0

mg, 分别用甲醇溶解并定容至 50 mL, 配制成质量浓度为 100 mg/L 的标准储备液(多菌灵和洛苯达唑可以加入适量甲酸助溶), 放置在-18 °C 的冰箱中冷冻保存。

混合标准工作溶液: 分别取适量上述 9 种农药的标准储备液, 用甲醇逐级稀释, 配制成 1 mg/L 和 0.1 mg/L 的混合标准工作液, 放置在-4 °C 的冰箱中保存。

内标储备液: 准确称取 10.0 mg 的多菌灵-D4、吡虫啉-D4, 用甲醇溶解并定容至 100 mL, 配制成 100 mg/L 的内标储备液, 放置在-18 °C 的冰箱中冷冻保存。

内标工作溶液: 取适量内标储备液, 用甲醇稀释, 配制成 0.1 mg/L 内标工作溶液, 放置在-4 °C 的冰箱中保存。

标准曲线的配制: 准确吸取内标工作液 100 μ L、标准工作液适量, 以甲醇-水溶液(3:7, v/v) 配制质量浓度为 0.002、0.005、0.01、0.02、0.05 mg/L 的溶液, 现配现用。

磷酸盐缓冲液的配制: 准确称量 27.2 g 水合磷酸二氢钾固体, 先用 800 mL 水溶解, 再用 6 mol/L NaOH 溶液调节 pH 至 7.8, 加水至 1 000 mL。

1.3 样品前处理

1.3.1 提取

准确称量提前混匀的蜂蜜样品(1.00 \pm 0.05) g, 置于 50 mL 塑料离心管中, 加入 100 μ L 内标溶

液、15 mL 磷酸盐缓冲溶液, 加盖涡旋使溶液充分溶解、混匀; 超声 15 min; 用滤纸过滤至 20 mL 玻璃试管中, 待净化。

1.3.2 净化

先将上述玻璃试管放入全自动固相萃取仪中, 再将 HLB 固相萃取柱放入全自动固相萃取仪中, 预先设计好程序(HLB 固相萃取柱用 5 mL 甲醇活化, 5 mL 水平衡, 采用 3 mL/min 的流速上样, 5 mL 水淋洗, 5 mL 甲醇洗脱), 样品按此程序进行净化; 洗脱液在 45 °C 水浴下氮气吹干; 用甲醇-水溶液(3:7, v/v) 定容至 1.0 mL, 涡旋 30 s, 过 0.22 μ m 滤膜至进样小瓶中, 供液相色谱-质谱联用仪测定。

1.4 分析条件

1.4.1 色谱条件

色谱柱: SVEA C18 色谱柱(100 mm \times 2.1 mm, 5 μ m); 柱温: 40 °C; 流动相 A 相为 0.1% (v/v) 甲酸水溶液, B 相为 0.1% (v/v) 甲酸甲醇溶液; 流速: 0.4 mL/min。梯度洗脱程序: 0~1 min, 95% A; 1~2 min, 95% A~40% A; 2~5 min, 40% A~0% A; 5~6 min, 0% A~95% A。进样量: 10 μ L。

1.4.2 质谱条件

离子源: 电喷雾离子(ESI)源, 正离子模式; 多反应监测(MRM)模式; 喷雾电压: 4 000 V; 干燥气温度: 350 °C; 干燥气流速: 10 L/min; 雾化气压力: 344 kPa; 鞘气温度: 400 °C; 鞘气流速: 12 L/min; 11 种化合物的其他质谱参数见表 1。

表 1 11 种化合物的监测离子对、毛细管出口电压、碰撞能量、保留时间及内标物

Table 1 Monitoring ion pairs, fragmentor, collision energy, retention time and internal standards of the 11 compounds

Compound	Monitoring ion pairs (<i>m/z</i>)	Fragmentor/eV	Collision energy/eV	Retention time/min	Internal standard
Carbendazim (多菌灵)	192.0/160.0*	105	20	2.818	carbendazim-D4
	192.0/132.0		36		
Thiophanate-methyl (甲基托布津)	343.3/151.0*	105	17	3.34	imidacloprid-D4
	343.1/117.9		65		
Thiophanate-ethyl (乙基托布津)	371.1/151.0*	114	25	3.778	imidacloprid-D4
	371.1/93.1		69		
Lobendazole (EBC) (洛苯达唑)	205.8/134.1*	60	29	3.081	carbendazim-D4
	205.8/177.8		20		
	205.8/160.0		25		
Imidacloprid (吡虫啉)	256.1/175.1*	92	17	2.84	imidacloprid-D4
	256.1/209.1		9		
Acetamiprid (啉虫脒)	223.1/126.0*	97	17	2.932	imidacloprid-D4
	223.1/56.2		13		
Flonicamid (氟啉虫酰胺)	230.0/202.9*	130	14	2.722	carbendazim-D4
	230.0/174		15		
Dinotefuran (呋虫胺)	203.1/129.0*	85	6	2.502	imidacloprid-D4
	203.1/157.0		2		

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

Compound	Monitoring ion pairs (m/z)	Fragmentor/eV	Collision energy/eV	Retention time/min	Internal standard
Nitenpyram (啁啉虫胺)	271.1/126.0 *	102	29	2.618	imidacloprid-D4
	271.1/225.1		5		
Carbendazim-D4 (多菌灵-D4)	196.2/164.0 *	80	20	2.801	
	196.2/136.0		36		
Imidacloprid-D4 (吡虫啉-D4)	260.1/213.1 *	60	17	2.839	
	260.1/179.1		25		

* Quantitative ion.

2 结果与讨论

2.1 前处理方法的优化

蜂蜜中含有大量的糖类物质和少量的有机杂质,本实验着重于前处理方法的研究。在 50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 水平下,各前处理方法分别做 3 个平行的阴性样品加标试验,以平均回收率判定方法的优劣。

2.1.1 样品溶解试剂的确定

由于蜂蜜基质的特殊性,直接加入有机试剂时样品易变成胶质状,故先用少量水溶解、稀释蜂蜜,使其成为均相体系。研究最初采用液液萃取法进行预处理,而乙酸乙酯是常用的提取试剂,且据报道^[16]对多菌灵等农药有较高的回收率。故在样品内加入乙酸乙酯,涡旋、超声、离心后,将提取液氮吹浓缩至干,复溶后进行液相色谱-质谱联用分析。实验结果如图 1 所示,仅有多菌灵、洛苯达唑、吡虫啉和啁啉虫胺的回收率达到 80%,啁啉虫胺约 40%,而甲基托布津、乙基托布津、啁啉虫胺和氟啉虫酰胺的回收率不足 25%。

蜂蜜溶于水后的溶液偏酸性,而且研究中的农药呈中性至弱碱性,可能会以离子形式存在于蜂蜜水溶液中,不利于有机溶剂提取。因此,考虑使用偏

碱性的磷酸盐缓冲液 ($\text{pH} = 7.8$) 来溶解和稀释蜂蜜,使目标物在此 pH 值下以分子形式存在,再加入乙酸乙酯超声提取,提取液浓缩定容后,进行液相色谱-质谱联用分析,结果如图 1 所示。在缓冲液溶解样品后,啁啉虫胺的回收率提高明显,达到了 70% 以上。甲基托布津、乙基托布津、啁啉虫酰胺和氟啉虫酰胺也均有一定提高,但仍不足 50%。多菌灵、洛苯达唑、吡虫啉和啁啉虫胺也均有较好的回收率。故选用磷酸盐缓冲液作为蜂蜜样品的溶解试剂。

2.1.2 样品前处理方法的选择

研究比较了乙酸乙酯萃取法、QuEChERS 法和固相萃取法的净化效果。QuEChERS 法是以乙腈作提取溶剂,加入适量的盐,以盐析作用促进提取,分散固相萃取法净化来完成^[20]。将样品用少量缓冲液溶解后,加入适量乙腈超声提取。考虑到 PSA 可以吸附基质中各种极性有机酸、糖类和脂肪等杂质,故在盐析过程中加入少量 PSA 除杂。

固相萃取技术能够选择性吸附、保留目标物,除去杂质的同时,还能起到浓缩的作用。其中的 HLB 固相萃取柱常用于净化蜂蜜中大量糖类及极性极强的杂质^[19]。蜂蜜样品经缓冲液溶解后,需过滤以避免固相萃取柱堵塞。过滤液经固相萃取柱净化后,收集的洗脱液经氮吹复溶后进行液相色谱-质谱联用分析。

由图 2 可知,对于多菌灵、洛苯达唑和吡虫啉,3 种方法均有较好的回收率;对于啁啉虫胺、啁啉虫胺,乙酸乙酯萃取法和固相萃取法的回收率可达 75% 以上;对于啁啉虫胺、氟啉虫酰胺,QuEChERS 法和固相萃取法的回收率达到 75% 以上;对于甲基托布津和乙基托布津,仅有固相萃取法的回收率较好。故选择 HLB 固相萃取法对样品进行净化。

2.2 仪器条件优化

2.2.1 色谱条件的优化

实验之初以水溶液作为水相,发现甲基托布津

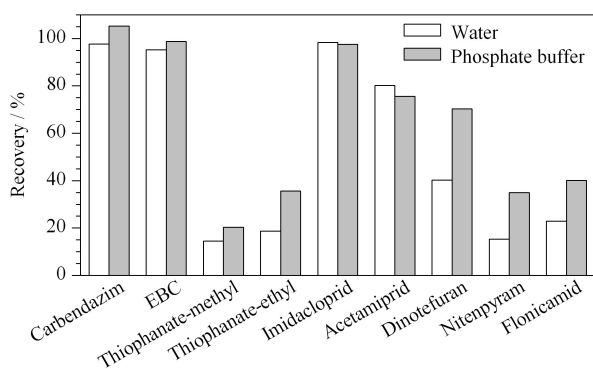


图 1 不同溶剂对乙酸乙酯提取后的目标化合物回收率的影响
Fig. 1 Effect of the different dissolving reagents on the recoveries of the target compounds after extraction with ethyl acetate

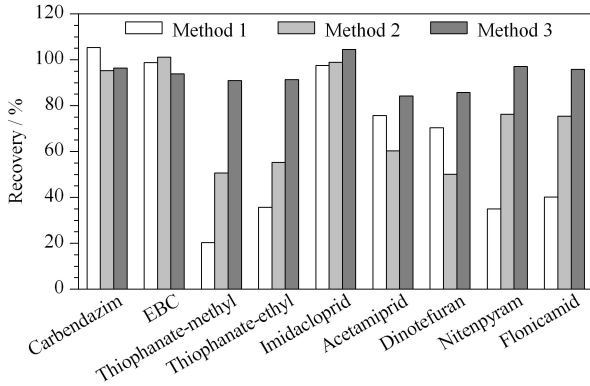


图 2 不同前处理方法对目标化合物回收率的影响

Fig. 2 Effect of different pretreatment methods on the recoveries of the target compounds

Method 1: extraction by ethyl acetate; method 2: extraction by QuEChERS; method 3: extraction by solid-phase extraction with hydrophilic-lipophilic balance (HLB) cartridges.

和乙基托布津的峰形拖尾严重,其他化合物的峰形也存在一定程度的不对称。而以 0.1% (v/v) 甲酸作水相时,各化合物的峰形对称,如图 3 所示。因此采用 0.1% (v/v) 甲酸溶液作水相,0.1% (v/v) 甲酸甲醇为有机相。

2.2.2 质谱条件的确定

研究的 9 种农药以及同位素内标的分子结构均含有氨基,易形成正离子,故采用正离子模式进行电离。在 MRM 模式下对 11 种化合物的母离子、毛细管出口电压,子离子、碰撞能量等条件进行优化,结果如表 1 所示。由于流动相中添加少量甲酸,11 种化合物的母离子峰均为加氢峰。

2.3 方法学验证

2.3.1 线性范围、检出限和定量限

确定实验方法后,按照 1.2 节配制标准曲线,进行标准溶液的测定。以质量浓度 (X , mg/L) 为横坐标,标准物的峰面积与内标物的峰面积之比 (Y) 为纵坐标,绘制标准曲线。结果显示,在 0.002 ~ 0.05 mg/L 范围内,9 种农药均呈现出良好的线性关系(相关系数 $r^2 \geq 0.99$),如表 2 所示。在阴性蜂蜜中加标测定,3 倍信噪比对应的加标水平为方法的检出限,10 倍为定量限,结果如表 2 所示。

2.3.2 回收率和精密度

选取阴性蜂蜜样品,分别在 5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3 个水平下进行加标试验,测得的回收率和精密度如表 3 所示。结果显示,蜂蜜中 9 种农药的平均回收率在 78.2% ~ 104.6% 之间,相对标准偏差在 1.3% ~ 14.3% 之间。

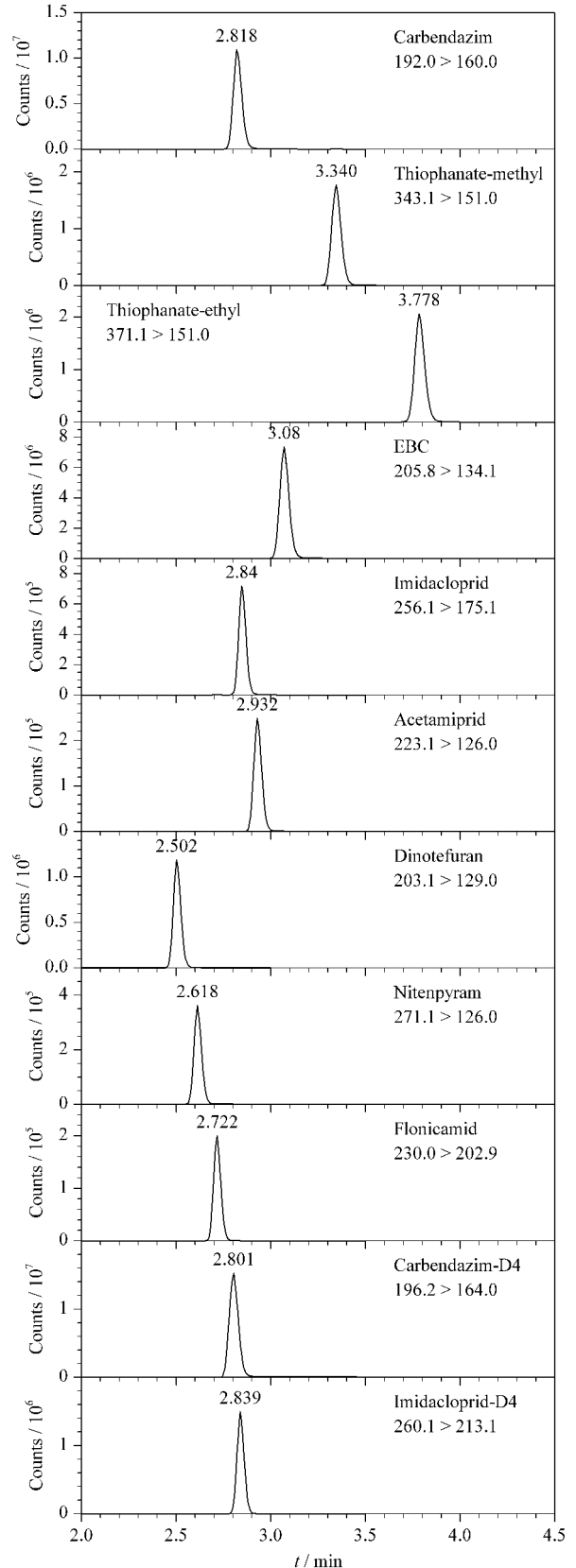


图 3 0.05 mg/L 标准溶液中 11 种化合物的 MRM 色谱图
Fig. 3 MRM chromatograms of the 11 compounds in 0.05 mg/L standard solution

表 2 9 种农药的回归方程、相关系数、检出限和定量限

Table 2 Regression equations, correlation coefficients (r^2), LODs and LOQs of the nine pesticides

Compound	Regression equation	r^2	LOD/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQ/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Carbendazim	$Y=1.352718X-0.004621$	0.9978	0.1	0.3
Thiophanate-methyl	$Y=3.034913X-0.055661$	0.9933	0.2	0.7
Thiophanate-ethyl	$Y=3.783672X-0.070522$	0.9927	0.2	0.7
EBC	$Y=0.732664X-0.008131$	0.9956	1.0	2.0
Imidacloprid	$Y=0.990950X-0.007834$	0.9980	0.2	0.7
Acetamiprid	$Y=3.574147X-0.038748$	0.9981	0.2	0.5
Fonicamid	$Y=0.021737X-0.000297$	0.9954	0.3	1.0
Dinotefuran	$Y=1.681682X-0.016324$	0.9976	0.3	1.0
Nitenpyram	$Y=0.511596X-0.007676$	0.9960	0.1	0.3

Y: peak area ratio of the quantitative ion of pesticide to internal standard; X: mass concentration, mg/L.

表 3 阴性蜂蜜中 9 种农药的加标回收率和相对标准偏差 ($n=6$)Table 3 Recoveries and RSDs of the nine pesticides in blank honey ($n=6$)

Compound	Added/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recovery/ %	RSD/%
Carbendazim	5.0	86.6	14.3
	10.0	89.9	8.0
	20.0	96.2	6.7
Thiophanate-methyl	5.0	78.2	13.6
	10.0	85.7	9.6
	20.0	88.1	7.9
Thiophanate-ethyl	5.0	83.0	10.4
	10.0	87.7	8.3
	20.0	89.2	8.9
EBC	5.0	85.1	10.3
	10.0	87.8	8.0
	20.0	91.2	6.4
Imidacloprid	5.0	94.1	4.1
	10.0	97.7	2.6
	20.0	104.6	1.3
Acetamiprid	5.0	78.9	7.25
	10.0	82.8	6.7
	20.0	79.2	4.0
Fonicamid	5.0	88.4	4.8
	10.0	85.6	6.1
	20.0	96.5	5.8
Dinotefuran	5.0	80.1	10.8
	10.0	82.7	9.2
	20.0	81.4	6.3
Nitenpyram	5.0	88.9	9.4
	10.0	88.8	8.0
	20.0	92.6	2.0

2.4 实际样品检测

用上述建立的方法对实际蜂蜜样品进行检测。选择 30 批蜂蜜样品进行检测,多菌灵、吡虫啉和啉虫脒分别有不同程度的检出。其中多菌灵检出 17 批,残留量在 5~10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。吡虫啉和啉虫脒分别检出 13 批和 12 批,检出量分别为 5~20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 5~10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。其余农药未检出。

3 结论

本研究建立了蜂蜜样品经缓冲液溶解、稀释、提取,通过 HLB 固相萃取柱净化,液相色谱-质谱联用仪分析的检测方法。此方法前处理简单、快速,操作简便易行,且准确,灵敏度高,重现性好,检出限低,能够满足大批量蜂蜜样品中 9 种苯并咪唑类、新烟碱类农药同时检测的要求。

参考文献:

- [1] Liu C L. Pesticides of the World; Bactericides. 1st ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2008
刘长令. 世界农药大全: 杀菌剂卷. 一版. 北京: 化学工业出版社, 2008
- [2] Ye M L, Nie J Y, Xu G F, et al. Scientia Agricultura Sinica, 2016, 49(7): 1289
叶孟亮, 聂继云, 徐国锋, 等. 中国农业科学, 2016, 49(7): 1289
- [3] He H L. [MS Dissertation]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2014
何华丽. [硕士学位论文]. 杭州: 浙江工业大学, 2014
- [4] Yu G C, Wang X F. Occupation and Health, 2008, 24(17): 1834
于功昌, 王筱芬. 职业与健康, 2008, 24(17): 1834
- [5] Delatour P, Besse S. Ann Rech Vet, 1990, 21(1): 87
- [6] Chemical Identification. [2018-07-20]. <http://hazard.com/msds/tox/f/q37/q828.html>
- [7] Lin Z G, Meng F, Zheng H Q, et al. Acta Entomologica Sinica, 2014, 57(5): 607
蔺哲广, 孟飞, 郑火青, 等. 昆虫学报, 2014, 57(5): 607
- [8] Zhang J P. Pesticide Market News, 2017(27): 52
张金平. 农药市场信息, 2017(27): 52
- [9] EU Pesticides Database. [2018-07-20]. <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.CurrentMRL&language=EN>
- [10] Yang G. Pesticide Market News, 2018(12): 47
杨光. 农药市场信息, 2018(12): 47
- [11] Yu Y B, Miao Z J, Wan S W, et al. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2005, 41

- (5): 353
于彦彬, 苗在京, 万述伟, 等. 理化检验(化学分册), 2005, 41(5): 353
- [12] Wang G X. [MS Dissertation]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2006
王国霞. [硕士学位论文]. 北京: 中国农业科学院, 2006
- [13] Liu Y, Liu Y H, Guo Y R. Production and Characterization of the Broad-Specific Monoclonal Antibodies Against Neonicotinoid Pesticides. (2015-12-07) [2018-07-20]. <http://www.paper.edu.cn/releasepaper/content/201512-356>
柳颖, 刘毅华, 郭逸蓉. 新烟碱类农药宽谱单克隆抗体制备与性能鉴定. (2015-12-07) [2018-07-20]. <http://www.paper.edu.cn/releasepaper/content/201512-356>
- [14] Shi H, Huang A X, Li Z R, et al. Pesticide Science and Administration, 2014, 35(3): 24
石慧, 黄安香, 李洙锐, 等. 农药科学与管理, 2014, 35(3): 24
- [15] Zhang X D, Gong D X, Wu L, et al. Chinese Journal of Pesticide Science, 2015, 17(5): 627
张小东, 龚道新, 吴亮, 等. 农药学报, 2015, 17(5): 627
- [16] Wang D, Hou C J, Zhao E C, et al. Journal of Instrumental Analysis, 2015, 34(6): 681
王东, 侯传金, 赵尔成, 等. 分析测试学报, 2015, 34(6): 681
- [17] Su Y Z, Li F, Qi X, et al. Journal of Analytical Science, 2015, 31(2): 203
粟有志, 李芳, 齐鑫, 等. 分析科学学报, 2015, 31(2): 203
- [18] Zhao J, He Q, Kong X H, et al. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2008, 28(1): 128
赵洁, 何强, 孔祥虹, 等. 药物分析杂志, 2008, 28(1): 128
- [19] Liu H, Zhang X Y, Lü C, et al. Food Safety and Quality Detection Technology, 2016, 7(11): 4490
柳菡, 张晓燕, 吕辰, 等. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(11): 4490
- [20] Zhang Y Y, Zhang Z, Chen Z Z, et al. Food Safety and Quality Detection Technology, 2014(9): 2711
张媛媛, 张卓, 陈忠正, 等. 食品安全质量检测学报, 2014(9): 2711