实 验 方 法 与 技 术
Experimental Method & Technology

5种动物源食品中的氟虫腈及其3个代谢物残留量检测

冯程程， 刘新刚， 董丰收， 吴小虎， 徐 军， 郑永权*

（植物病虫害生物学国家重点实验室，中国农业科学院植物保护研究所，北京 100193）

摘要 利用QuEChERS技术结合超高效液相色谱-串联质谱的方法检测5种动物源食品（鸡肉、鸡蛋、猪肝、牛奶、猪肉）中氟虫腈及其3个代谢物残留量。样品用乙腈提取，经低温处理，多壁碳纳米管（MWCNTs）、弗罗里硅土（Florisil）和C18分散固相萃取（d-SPE）净化，外标法定量。在不同浓度的加标水平下，氟虫腈及其代谢物在5种动物源食品中的平均回收率为72.1%～113.8%，相对标准偏差RSD为1.9%～17.6%，检出限LOD在0.73～1.94 μg/kg范围内，定量限LOQ在5～10 μg/kg范围内。该方法具有简单、灵敏、准确等优点，适用于动物源食品中氟虫腈及其代谢物的快速筛查和定量检测。

关键词 农药残留； 超高效液相色谱-串联质谱； 动物源食品； 氟虫腈

中图分类号： S 481.8 **文献标识码**： A **DOI**： 10.16688/j.zwbh.2018235

Determination of fipronil and its three metabolite residues in five foods of animal origin

FENG Chengcheng， LIU Xingang， DONG Fengshou， WU Xiaohu， XU Jun， ZHENG Yongquan

（*State Key Laboratory for Biology of Plant Diseases and Insect Pests*, *Institute of Plant Protection*, *Chinese Academy of Agricultural Sciences*, *Beijing* 100193, *China*）

Abstract The QuEChERS technique combined with ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry was used to detect the residues of fipronil and its three metabolites in five foods of animal origin including chicken, milk, eggs, pork liver and pork. The samples were extracted with acetonitrile, and then experienced low-temperature treatment, d-SPE purification of MWCNTs, Florisil and C18, BEH C18 by using the external standard method. At different concentrations, the average recoveries of fipronil and its metabolites in the five foods were in the range of 72.1%－113.8%, with RSD in the range of 1.9%－17.6%. The LOD was in the range of 0.73－1.94 μg/kg, and LOQ in the range of 5－10 μg/kg. This method is simple, sensitive and accurate. It is suitable for rapid screening and quantitative detection of fipronil and its metabolites in the foods animal origin.

Key words pesticide residue； UPLC-MS/MS； food of animal origin； fipronil

氟虫腈（fipronil）是世界上首个苯基吡唑类杀虫剂，由法国Rhone-Poulenc公司开发[1]，化学名称为5-氨基-1-三氟甲基-4-三氟甲基亚磺酰基吡唑-3-腈。分子式为：$C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$。氟虫腈主要作用是与γ-氨基丁酸受体（GABA）结合，抑制氯离子通道，破坏中枢神经系统最终达到杀灭昆虫的目的[2]。由于氟虫腈是一种化学性质活泼化合物，在其施用后，经过水解、光解等作用，会生成3种代谢产物：氟虫腈砜（MB46136）、氟虫腈硫醚（MB45950）和氟甲腈（MB46513）。对其代谢物毒性的研究表明：这三者的毒性要高于氟虫腈原药[3]。

随着人们对畜产品肉、蛋、奶等的需求量逐渐增加以及对食品安全的重视程度的不断提高，国家食品药品监督局和农业部相关部门对畜产品质量也提出了更高的要求。农药残留易造成饲养环境污染，威胁畜产品的质量安全。因此开发快速、可靠、高灵敏度的农药残留检测技术是十分重要的。

收稿日期： 2018－06－04 **修订日期**： 2018－07－23
基金项目： 农药安全性监测与评价项目（2130109-044）
* 通信作者 E-mail：yqzheng@ippcaas.cn

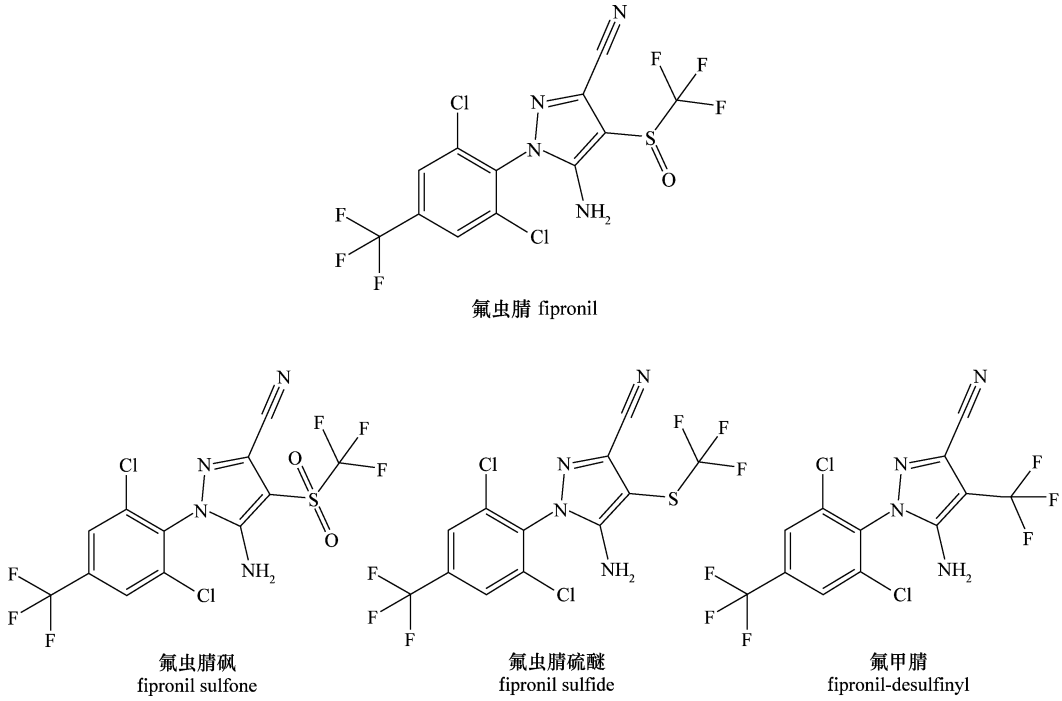


图 1 氟虫腈及其代谢物结构式

Fig. 1 Structural formula of fipronil and its three metabolites

关于氟虫腈残留检测最常见的方法是气相色谱－电子捕获检测法(GC-ECD)[4]、液相色谱法(LC)[5]、液相色谱串联质谱法(LC-MS/MS)[6]、气相色谱－质谱法(GC-MS)及固相微萃取－气相色谱－质谱法(SPME-GC-MS)[7]等。

QuEChERS 方法于 2003 年由 Michelangelo 等提出[8]。QuEChERS 方法具有操作简单、节省时间、对环境污染小、处理步骤少、分析效率高等优点，在食品、环境、生物等多种领域广泛应用，适用于农药多残留检测[9-10]。QuEChERS 方法还可根据不同的吸附剂种类匹配不同的样品基质来消除基质干扰。最近几年，不断涌现出一些新型的吸附剂如碳纳米管、生物吸附剂等。其中多壁碳纳米管(MWCNTs)因其结构特点为内部中空的纳米级管，较大的比表面积和表面的疏水基团使其具有较强的吸附和去除色素的能力，被越来越多地应用于样品前处理过程中[11]。

本论文通过对液相色谱串联质谱方法以及前处理方法的优化，建立了 QuEChERS 技术结合超高效液相色谱-串联质谱检测 5 种动物源食品(鸡肉、鸡蛋、猪肝、牛奶、猪肉)中氟虫腈及其 3 个代谢物的残留的方法，并将此方法应用到来自 14 个省份的 420 个样品的检测中。通过对检测结果进行数据分析，为产品的风险评估分析提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

无水 $MgSO_4$、NaCl，北京北化精细化学品有限公司；色谱纯乙腈，Sigma-Aldrich，Germany；超纯水，由 Milli-Q 超纯水仪(Bedford，MA，USA)制备；MWCNTs、florisil、C18、氟甲腈标准品 (99.7%)、氟虫腈砜标准品(99.7%)、氟虫腈硫醚标准品(99.7%)由以色列马克西姆化学公司提供；0.22 μm 滤膜，Agela Technologies，天津；超高效液相色谱串联四级杆质谱联用仪(Acquity UPLC-TQD)，Waters 公司；KQ-超声波清洗器，昆山市超声仪器有限公司；Milli-Q 超纯水仪，美国 Merck-Millipore 公司；X1R 高速冷冻离心机，美国 Thermo 公司；氮吹仪，北京八方世纪科技有限公司。

1.2 样品前处理方法

用万分之一天平称取氟虫腈(99.7%)、氟甲腈(99.7%)、氟虫腈硫醚(99.7%)和氟虫腈砜(99.7%)标准品各 0.100 3 g，以色谱纯乙腈作为溶剂定容到 100 mL，配制浓度为 100 mg/L 母液，转入棕色瓶置于－4℃冰箱保存。同时采用梯度稀释法配制 0.5、1、2、10 mg/L 和 20 mg/L 的系列标准溶液。

准确称取鸡肉、鸡蛋、牛奶、猪肉和猪肝各 5.0 g

样品(精确至 0.1 g)于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中,分别加入 0.1 mL 浓度为 1、2 和 20 mg/L(牛奶、鸡蛋、猪肝)或 0.5、1 和 10 mg/L(鸡肉和猪肉)的标准溶液,然后加入 10 mL 乙腈作为提取液,涡旋振荡1 min,室温下静置 30 min。然后加入 3 g NaCl 和 2 g 无水 $MgSO_4$,涡旋振荡 10 min,以 4 000 r/min 离心3 min,取上清液 1 mL,置于装有净化剂[50 mg florisil(C18)和 150 mg 无水 $MgSO_4$ 或 10 mg MWCNTs (MW<8 nm)]的 5 mL 离心管,涡旋 3 min,以 4 000 r/min 离心 3 min。用无菌注射器抽取上清液,置于离心管中,过 0.22 μm 有机滤膜于进样小瓶中,用于进样。

1.3　液相色谱质谱条件

超高效液相色谱的构成为:具有色谱柱的加热器、样品管理器和双通道溶剂管理器。Waters UPLC 色谱柱(Acquity BEH C18 色谱柱 1.7 μm,2.1 mm×100 mm),柱温控制在 45℃,流动相为乙腈和水。流速 0.3 mL/min,进样量为 5 μL。

三重四级杆质谱仪配备的是电喷雾离子源,采用负离子 ESI-模式;MRM 多反应离子检测模式,去溶剂气和锥孔气都是高纯氮气,毛细管电压为 3.0 KV;去溶剂温度为 350℃。

1.4　标准曲线、准确度和精密度

称取一定量的氟虫腈及其 3 个代谢物标准品,用乙腈配置成 1 000 mg/L 的标准储备液,并依次稀释成 1 000.0、500.0、100.0、50.0、10.0、5.0 μg/L 的标准工作溶液,按 1.2 和 1.3 的条件进行分析,外标法定量,以氟虫腈及其 3 个代谢物的峰面积(y)为纵坐标,质量浓度(x)为横坐标,绘制标准曲线。

在 5～200 μg/kg 范围内分别对氟虫腈及其 3 个代谢物进行 3 个浓度的添加回收试验,牛奶、鸡蛋和猪肝的添加浓度分别为 10、20 与 200 μg/kg,鸡肉和猪肉分别为 5、10 和 100 μg/kg。且每个添加水平重复 5 次,用相对标准偏差来验证方法的精密度(RSD)。

2　结果与分析

2.1　检测条件的优化

氟虫腈在高效液相串联质谱上正负离子模式结果表明:氟虫腈及其 3 个代谢物在 ESI-模式和合适的锥孔电压和碰撞能量下具有明显的特征离子峰 $[M-H]^-$,选择 2 个碎片离子峰度和碎片离子数量都较大的离子作为定性离子和定量离子。调节碰撞能量,获得进一步优化的质谱参数(表 1)。

表 1　氟虫腈及它的 3 个代谢物的离子对选择、锥孔电压及碰撞能量

Table 1　Precursor and productions, cone and collision voltages of fipronil and its three metabolites in ESI-mode

化合物 Compound	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	保留时间/min Retention time	锥孔电压/V Cone voltage	定量离子对(m/z) Quantitative ion pair	碰撞能量 1/V Collision energy1	定性离子对(m/z) Qualitative ion pair	碰撞能量 2/V Collision energy2
氟虫腈 fipronil	$C_{12}H_4Cl_2F_4N_4OS$	435.94	1.84	34	434.91→330.01	16	434.91→250.03	22
氟甲腈 fipronil-desulfinyl	$C_{12}H_4Cl_2F_6N_4$	387.97	1.90	34	387.00→351.01	14	387.00→282.09	28
氟虫腈硫醚 fipronil-sulfide	$C_{12}H_4Cl_2F_6N_4S$	419.94	1.99	36	418.98→382.99	10	418.98→262.00	26
氟虫腈砜 fipronil-sulfone	$C_{12}H_4Cl_2F_4N_4O_2S$	451.93	1.99	36	450.97→282.03	26	450.97→414.97	26

2.2　净化剂的选择

因动物源食品基质复杂,提取液中含有较多的脂肪和其他的复杂基质,如果直接进样,可能会导致色谱柱中残留比较多的脂肪和杂质,影响色谱柱的寿命,从而导致其分离效率的降低。再者,质谱部件的锥孔处容易堆积部分脂肪和杂质,致使仪器的灵敏度下降,重复性降低。C18 对去除样品中非极性物质和中等极性物质有良好的作用[12],而弗罗里硅土(florisil)主要是用来去除样品中油脂类物质[13],多壁碳纳米管一般不成束,具有不同大小和尺寸的孔径结构,碳纳米管的中空纳米结构及较大的比表面积使其具有较多的吸附位点和较强的吸附力[14]。因此本研究中考察了弗罗里硅土(florisil)、C18 和多壁碳纳米管(MWCNTs)3 种净化剂对其净化的效果。

各种净化剂在 5 种动物源食品中的净化效果如图 2 所示,当鸡肉和鸡蛋选择弗罗里硅土,猪肉、牛奶和猪肝选择 MWCNTs 时能够很好地祛除提取液中的杂质并能取得比较好的净化效果。

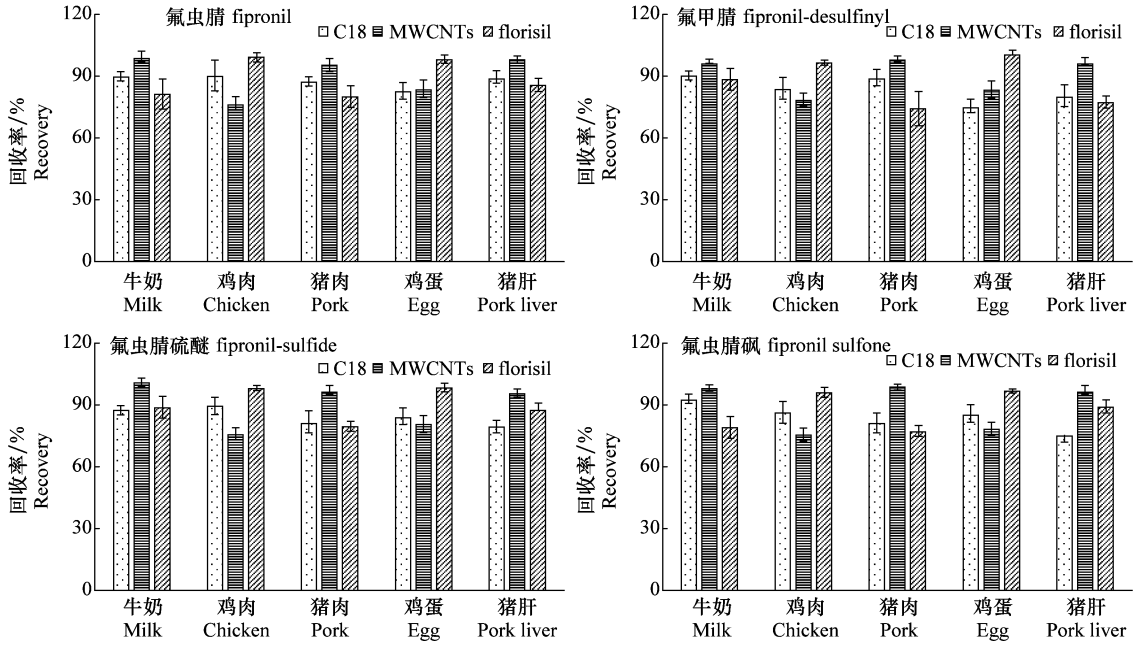


图 2 在 100 μg/kg 的添加水平下 3 种净化剂对 5 种动物源食品中氟虫腈及其代谢物的净化效果

Fig. 2 Purifying effect of fipronil and its metabolites in five foods of animal origin by the spiked level of 100 μg/kg

2.3 分析方法的线性和基质效应

2.3.1 分析方法的线性

结果表明:氟虫腈及其 3 个代谢物在 5～1 000 μg/L 范围内呈现良好的线性关系。氟虫腈的线性方程:$y=33.392x+1\ 159.1$,$R^2=0.993\ 3$;氟甲腈的线性方程为:$y=28.584x+1\ 138.7$,$R^2=0.990\ 8$;氟虫腈硫醚的线性方程为:$y=26.096x+756.88$,$R^2=0.991\ 1$;氟虫腈砜的线性方程为:$y=63.57x+1\ 405.6$,$R^2=0.995\ 1$。

2.3.2 基质效应

分别对猪肉、鸡蛋、鸡肉、牛奶和猪肝空白基质进行样品前处理,得到空白基质溶液。用空白基质溶液和乙腈分别配制浓度为 10、20、50、100、200 和 1 000 μg/L 的系列基质标准溶液和溶剂标准溶液,以色谱峰面积为纵坐标(y),对浓度(x)绘制做出基质标准曲线和溶剂标准曲线。按如下公式计算基质效应:ME%=(B−A)/B×100%,其中 B 为溶液标准曲线的斜率,A 为基质标准曲线的斜率。当 ME%<0 时,为基质的增强效应,当 ME%>0 时,为基质的抑制效应[15]。结果见表 2,表明化合物对动物基质均有较大的基质效应,为保证检测结果的真实性,样品分析采用基质标准溶液校正。

2.4 分析方法的准确度、精密度及灵敏度

2.4.1 分析方法的准确度和精密度

氟虫腈及其 3 个主要代谢物在 5 种动物源食品中的平均回收率为 72.1%～113.8%,相对标准偏差 RSD 为 1.9%～17.6%。结果符合农药残留的标准(表 3)。添加回收试验和空白样品的色谱图见图 3。

表 2 各基质的基质效应

Table 2 Matrix effect of different matrix

基质 Matrix	基质效应/% Matrix effects			
	氟虫腈 fipronil	氟甲腈 fipronil-desulfinyl	氟虫腈砜 fipronil-sulfone	氟虫腈硫醚 fipronil sulfide
鸡蛋 Egg	−27.7	−8.6	−23.6	−17.3
鸡肉 Chicken	−24.9	−28.8	−32.7	−23.5
牛奶 Milk	10.9	−19.9	−19.3	−24.1
猪肉 Pork	−22.7	−15.4	−10.3	−16.2
猪肝 Pork liver	−27.8	−23.4	−14.5	−14.7

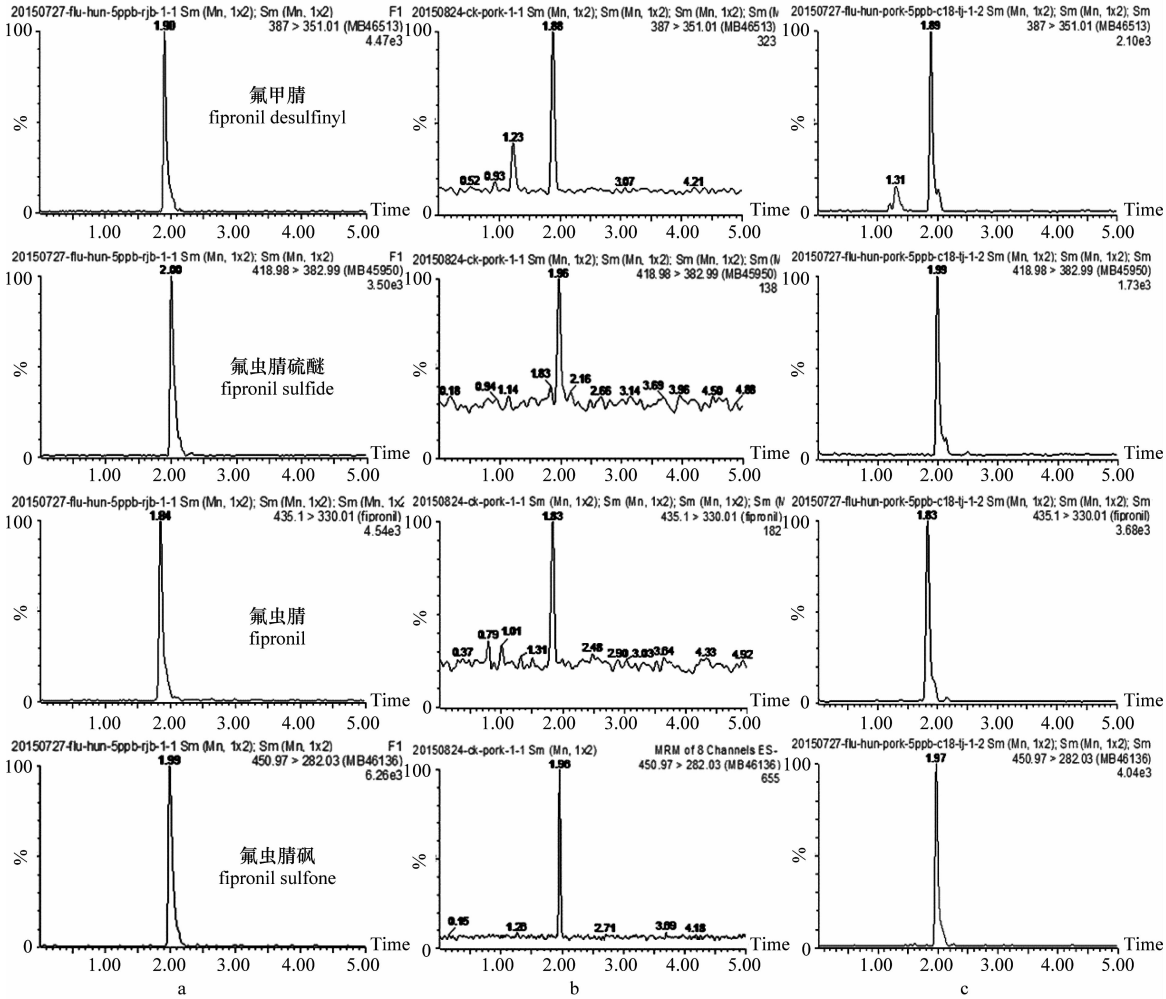
2.4.2 分析方法的灵敏度

用空白样品制取浓度依次为 10、20、50、100 和 200 μg/L 的基质加标样品。基于 UPLC-MS/MS 条件,各化合物的定量离子均能在信噪比的 10 倍以上,该方法的灵敏度用噪音信号的 3 倍来表示,得出最低检测限浓度 LOD 为 0.73～1.94 μg/kg,定量限 LOQ 为 5～10 μg/kg。国际食品法典委员会(CAC)规定:氟虫腈及其代谢物在牛奶、猪肝和鸡蛋中的限量值为 0.02 mg/kg,在鸡肉和猪肉的限量值为 0.01 mg/kg。表 4 中汇总了线性方程、决定系数、线性范围及检出限。氟虫腈及其代谢物在 10～200 μg/kg 质量浓度范围内呈良好的线性关系,决定系数(R^2)大于 0.990 1。

表 3　在不同的动物源食品中氟虫腈及其 3 个代谢物的回收率和精确度(n=5)

Table 3　Recoveries and precision of fipronil and its three metabolites in different samples (n=5)

基质 Matrix	添加浓度/μg·kg^{-1} Spiked concentration	氟虫腈 fipronil		氟甲腈 fipronil-desulfinyl		氟虫腈硫醚 fipronil sulfide		氟虫腈砜 fipronil-sulfone	
		回收率/% Recovery	RSD/%	回收率/% Recovery	RSD/%	回收率/% Recovery	RSD/%	回收率/% Recovery	RSD/%
牛奶 Milk	10	105.1	8.5	86.4	10.4	82.7	4.9	89.5	1.9
	20	109.2	5.8	94.8	4.0	98.6	2.8	98.2	6.8
	200	98.5	3.4	93.1	2.7	94.1	2.0	93.9	2.5
鸡蛋 Egg	10	113.8	2.2	92.1	10.5	76.4	5.8	98.8	3.8
	20	101.9	8.5	102.1	5.4	91.6	5.3	87.5	6.9
	200	92.8	5.3	92.8	5.7	93.1	8.0	95.0	7.7
猪肝 Pork liver	10	82.3	9.0	75.5	8.2	72.1	8.6	84.3	6.3
	20	96.6	7.9	87.5	2.7	83.3	5.7	90.4	4.2
	200	85.4	4.4	92.6	5.0	86.6	4.3	86.5	4.3
鸡肉 Chicken	5	77.3	10.1	87.2	16.8	78.2	10.6	85.3	15.7
	10	89.2	7.4	86.7	9.5	95.3	15.4	95.6	5.2
	100	91.8	10.1	105.9	13.3	101.3	9.6	99.7	17.6
猪肉 Pork	5	103.9	12.7	75.5	12.7	93.3	14.6	82.6	14.1
	10	96.2	9.3	89.1	10.1	84.2	15.8	91.1	5.4
	100	85.8	6.6	88.7	8.2	85.8	7.0	83.9	7.8



a: 标准溶液; b: 空白猪肉样品; c: 添加浓度5 μg/kg

a: Fipronil and its three metabolites of standard solution; b: Blank pork sample; c: Spiked pork sample (5 μg/kg)

图 3　猪肉样品中氟虫腈和三个代谢物色谱图

Fig. 3　LC-MS/MS MRM chromatograms of fipronil and its three metabolites

表 4 基质匹配标准曲线和溶剂标准曲线

Table 4 Comparison of matrix matched calibration and solvent calibration

化合物 Compound	基质 Matrix	线性方程 Regression equation	R^2	定量限/μg·kg^{-1} LOQ
氟虫腈 fipronil	溶剂 Solvent	$y=33.392x+1\,159.1$	0.993 3	—
	鸡蛋 Egg	$y=24.135x+346.50$	0.996 0	10.0
	牛奶 Milk	$y=37.033x+89.472$	0.998 7	10.0
	猪肉 Pork	$y=25.818x+376.65$	0.993 5	5.0
	猪肝 Pork liver	$y=24.099x+531.57$	0.991 7	10.0
	鸡肉 Chicken	$y=25.093x+484.89$	0.990 0	5.0
氟甲腈 fipronil-desulfinyl	溶剂 Solvent	$y=28.584x+1\,138.7$	0.990 8	—
	鸡蛋 Egg	$y=26.126x-310.58$	0.993 3	10.0
	牛奶 Milk	$y=22.904x+89.778$	0.993 5	10.0
	猪肉 Pork	$y=24.166x+261.38$	0.993 6	5.0
	猪肝 Pork liver	$y=16.177x+297.84$	0.995 6	10.0
	鸡肉 Chicken	$y=20.353x+169.45$	0.997 0	5.0
氟虫腈硫醚 fipronil sulfide	溶剂 Solvent	$y=29.096x+756.88$	0.991 1	—
	鸡蛋 Egg	$y=18.235x+66.681$	0.999 6	10.0
	牛奶 Milk	$y=21.920x-42.052$	0.992 3	10.0
	猪肉 Pork	$y=18.520x+152.27$	0.996 7	5.0
	猪肝 Pork liver	$y=24.810x-18.426$	0.999 9	10.0
	鸡肉 Chicken	$y=15.132x+178.58$	0.990 0	5.0
氟虫腈砜 fipronil-sulfone	溶剂 Solvent	$y=63.570x+1405.8$	0.995 1	—
	鸡蛋 Egg	$y=48.584x-3.7658$	0.999 9	10.0
	牛奶 Milk	$y=25.608x+510.68$	0.995 3	10.0
	猪肉 Pork	$y=25.403x+472.14$	0.990 1	5.0
	猪肝 Pork liver	$y=22.532x+630.58$	0.993 1	10.0
	鸡肉 Chicken	$y=30.035x+282.68$	0.997 5	5.0

3 方法的应用

试验所用的样品来自河南、北京、新疆、山东、内蒙古、四川、浙江、江苏、宁夏、海南、河北、湖北、云南、黑龙江和广州 14 个省份共 420 个样品。对这 420 个动物源食品进行前处理后用于氟虫腈残留分析。从氟虫腈检测结果(表 5)看出,在所有检测的动物源食品中,都没有检出氟虫腈。

表 5 氟虫腈残留检测结果[1)]

Table 5 Detection results of fipronil

采样地点 Site	样品数量/批 Quantity	检出数量/批 Detected amount	残留浓度/μg·kg^{-1} Residue concentration
北京 Beijing	6	0	ND
新疆 Xinjiang	6	0	ND
山东 Shandong	6	0	ND
内蒙古 Inner Mongolia	6	0	ND
四川 Sichuan	6	0	ND
浙江 Zhejiang	6	0	ND
江苏 Jiangsu	6	0	ND
宁夏 Ningxia	6	0	ND
海南 Hainan	6	0	ND
河北 Hebei	6	0	ND
湖北 Hubei	6	0	ND
云南 Yunnan	6	0	ND
广州 Guangzhou	6	0	ND
黑龙江 Heilongjiang	6	0	ND

1) ND 表示未检出。
ND: Not detected.

4 结论

本文建立了 QuEChERS 技术结合超高效液相色谱-串联质谱检测 5 种动物源食品中氟虫腈及其 3 个代谢物残留的分析方法。氟虫腈及 3 个代谢产物在 5～1 000 μg/L 范围内呈现良好的线性关系,氟虫腈的线性方程:$y=33.392x+1\,159.1$,$R^2=0.993\,3$;氟甲腈的线性方程为:$y=28.584x+1\,138.7$,$R^2=0.990\,8$;氟虫腈硫醚的线性方程为:$y=26.096x+756.88$,$R^2=0.991\,1$;氟虫腈砜的线性方程为:$y=63.57x+1\,405.6$,$R^2=0.995\,1$。氟虫腈及其代谢物在 5 种动物源食品中的平均回收率为 72.1%～113.8%,相对标准偏差 RSD 为 1.9%～17.6%,最低检测浓度 LOQ 为 5～10 μg/kg。结果表明方法的灵敏度和精确度均符合实际样品的检测要求。可用作动物源食品中氟虫腈及其代谢物的残留检测。

参考文献

[1] 操海群,施艳红,花日茂,等. 辣椒、白菜中氟虫腈残留分析方法的研究[J]. 食品科学,2005,26(9):377-380.

[2] 徐广春,顾中言,杨玉清,等. 氟虫腈的应用和风险研究进展[J]. 现代农药,2008,7(2):1-5.

[3] NGIM K K, CROSBY D G. Abiotic processes influencing fipronil

and desthiofipronil dissipation in California, USA, rice fields [J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 2010, 20(5): 972 - 977.

[4] 周晓冬,余兵,胡进. 豆类蔬菜中氟虫腈残留分析方法的研究[J]. 农业环境科学学报,2007,26(S1):211 - 214.

[5] DING Liping, WEI Yunhao. Determination of pyridaben and buprofezin residues in tea [J]. Agrochemicals,2011,50(5):352 - 376.

[6] 胡贝贞,蔡海江,宋伟华. 茶叶中氟虫腈等 8 种农药残留的液相色谱-串联质谱法测定及不确定度评定[J]. 色谱,2012,30(9):889 - 895.

[7] PERUGA A, BELTRÁN J, LÓPEZ F, et al. Determination of methylisothiocyanate in soil and water by HS-SPME followed by GC-MS-MS with a triple quadrupole [J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2014, 406(22): 5271 - 5282.

[8] MICHELANGELO A, STEVEN J L. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce [J]. Journal of AOAC International, 2003,86(2):412 - 431.

[9] 王连珠,周昱,陈泳,等. QuEChERS 样品前处理-液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 66 种有机磷农药残留量方法评估[J]. 色谱,2012,30(2):146 - 153.

[10] 董静,潘玉香,朱莉萍,等. 果蔬中 54 种农药残留的 QuEChERS/GC-MS 快速分析[J]. 分析测试学报,2008,27(1):66 - 69.

[11] 薄海波. 气相色谱-串联质谱正离子模式测定食品中氟虫腈和溴虫腈残留[J]. 中国食品卫生杂志,2013,25(5):431 - 434.

[12] ZHU Yulong, LIU Xingang, XU Jun, et al. Simultaneous determination of spirotetramat and its four metabolites in fruits and vegetables using a modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method and liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1299(14): 71 - 77.

[13] LI Minmin, LIU Xingang, DONG Fengshou, et al. Simultaneous determination of cyflumetofen and its main metabolite residues in samples of plant and animal origin using multi-walled carbon nanotubes in dispersive solid-phase extraction and ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1300(2): 95 - 103.

[14] ZHANG Di, PAN Bo, COOK R L, et al. Multi-walled carbon nanotube dispersion by the adsorbed humic, acids with different chemical structures [J]. Environmental Pollution, 2015, 196: 292 - 299.

[15] WANG Tielong, HU Jiye, LIU Chaolun. Simultaneous determination of insecticide fipronil and its metabolites in maize and soil by gas chromatography with electron capture detection [J]. Environmental Monitoring & Assessment,2014,186(5):2767 - 2774.

(责任编辑:田　喆)

(上接 189 页)

[5] 刘德好,李涛,沈国辉,等. 基于根系形态早期预警吡嘧磺隆对水稻药害的研究[J]. 上海农业学报,2014(3):16 - 19.

[6] 伍琳. 异丙隆对小麦低温耐性的影响及外源物质对冻药害的缓解效应研究[D]. 南京:南京农业大学,2014.

[7] 赵善欢. 植物化学保护[M]. 第 3 版. 北京:中国农业出版社,2006.

[8] 唐建明,王勇,方雅琴. 小麦田常用除草剂药害及其规避措施[J]. 杂草学报,2009(4):68 - 71.

[9] 昌梦雨,魏晓楠,王秋悦,等. 植物叶绿素含量不同提取方法的比较研究[J]. 中国农学通报,2016,32(27):177 - 180.

[10] 崔勤,李新丽,翟淑芝. 小麦叶片叶绿素含量测定的分光光度计法[J]. 安徽农业科学,2006,34(10):2063.

[11] 张志良,瞿伟菁. 植物生理学实验指导[M]. 第 3 版. 北京:高等教育出版社,2003.

[12] 袁树忠,吴进才,徐建祥,等. 丁草胺等除草剂对水稻生理生化的影响[J]. 植物保护学报,2001,28(3):274 - 278.

[13] 王正贵,封超年,郭文善,等. 麦田常用除草剂对弱筋小麦生理生化特性的影响[J]. 农业环境科学学报,2010,29(6):1027 - 1032.

[14] 李涛. 上海地区稻田几种除草剂药害诊断和规避技术研究[D]. 上海:上海师范大学,2013.

[15] 王爱丽,宋志慧,程守敬. Cu^{2+} 对浮萍的毒性作用[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版),2004,25(1):18 - 20.

[16] 马月花. 外源油菜素内酯缓解黄瓜低氧胁迫伤害的生理机制[D]. 南京:南京农业大学,2014.

[17] 朱艳,田永超,马吉锋,等. 小麦叶片叶绿素荧光参数与反射光谱特征的关系[J]. 作物学报,2007,33(8):1286 - 1292.

[18] 王正航,武仙山,昌小平,等. 小麦旗叶叶绿素含量及荧光动力学参数与产量的灰色关联度分析[J]. 作物学报,2010,36(2):217 - 227.

[19] 董彩霞,赵世杰,田纪春,等. 不同浓度的硝酸盐对高蛋白小麦幼苗叶片叶绿素荧光参数的影响[J]. 作物学报,2002,28(1):59 - 64.

[20] 郭秀,郭平毅,王宏富,等. 冬小麦对除草剂阔世玛的耐药性研究[J]. 农技服务,2009,26(7):44 - 45.

[21] 曹红星,张大鹏,王家亮,等. 低温对油棕可溶性糖转运分配的影响[J]. 西南农业学报,2014,27(2):591 - 594.

[22] 夏永恒,崔世茂,刘杰才,等. CO_2 加富条件下高温对温室黄瓜可溶性糖和淀粉含量的影响[J]. 内蒙古农业大学学报(自然科学版),2013(4):16 - 20.

[23] 叶亚新,栗冠珍. 除草剂对萝卜幼苗逆境生理指标的影响[J]. 江苏农业科学,2012,40(10):146 - 149.

[24] 宋旭东,赵桂琴. 不同种类除草剂对燕麦幼苗生理生化指标的影响[J]. 草原与草坪,2015(4):54 - 60.

[25] 孔汶汶,刘飞,方慧,等. 2012. 除草剂胁迫下大麦叶片丙二醛含量的光谱快速检测方法[J]. 农业工程学报,28(2):171 - 175.

[26] 郭翔. 大麦对丙酯草醚的生理反应及其预测模型构建[D]. 杭州:浙江大学,2010.

(责任编辑:田　喆)