

超高效液相色谱-串联质谱法测定菠菜、苹果及大豆中二硝基苯胺类除草剂残留量

张建莹, 靳保辉, 吴卫东, 邓慧芬, 林 珊, 梁淑雯

(深圳出入境检验检疫局食品检验检疫技术中心, 广东 深圳 518045)

摘要:以菠菜、苹果和大豆为代表性分析物,建立了超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)检测蔬菜、水果及粮谷等植物源性食品中8种二硝基苯胺类除草剂(氟乐灵、二甲戊乐灵、仲丁灵、异乐灵、磺乐灵、氨基乙氟灵、氨磺乐灵和氨基丙氟灵)的残留量。采用电喷雾电离,正离子扫描,多反应监测(MRM)模式检测,并使用外标法定量。结果表明:8种二硝基苯胺类除草剂的测定低限均为 $10\text{ }\mu\text{g/kg}$;在添加水平 $10\sim 200\text{ }\mu\text{g/kg}$ 范围内,加标回收率为 $70.0\%\sim 120\%$,相对标准偏差为 $0.56\%\sim 23.0\%$ 。该方法灵敏、有效,适用于蔬菜、水果和粮谷等植物源性食品中二硝基苯胺类除草剂多残留的测定。

关键词:超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS);二硝基苯胺;除草剂;蔬菜;水果;粮谷

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2018)01-0069-07

doi:10.7538/zpxb.2016.0175

Simultaneous Determination of Dinitroaniline Herbicides in Spinach, Apple and Soybean by UPLC-MS/MS

ZHANG Jian-ying, JIN Bao-hui, WU Wei-dong, DENG Hui-fen,

LIN Shan, LIANG Shu-wen

(Shenzhen Exit-Entry Inspection & Quarantine Bureau, Shenzhen 518045, China)

Abstract: A method of ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) was developed for determination of 8 kinds of dinitroaniline herbicides (trifluralin, pendimethalin, butralin, isopropalin, dinitramine, nitralin, oryzalin, prodiamine) in spinach, apple and soybean. After homogenization, 5.0 g sample was soaked with 7 mL water for 1 h. Then 3 g NaCl was added, and the sample was extracted twice by 25 mL hexane saturated acetonitrile solution. After concentration, the extract was put through C18 column and eluted by 5 mL acetonitrile. The eluted was then concentrated and dissolved with 2.0 mL hexane-acetone mixture (2 : 8, V/V). The preparation was cleaned by Envi-Carb column and eluted with 5.0 mL hexane-acetone. The residue was dissolved by 50% acetonitrile aqueous solution (contain 0.1% formic

收稿日期:2016-11-01;修回日期:2017-02-20

基金项目:国家质检总局项目(2016IK240)资助

作者简介:张建莹(1977—),男(汉族),广东湛江人,高级工程师,从事农兽药残留分析研究。E-mail: zhangjianying1001@163.com

网络出版时间:2017-09-15;网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20170915.1507.014.html>

acid), and determined by UPLC-ESI/MS/MS. Under the optimized chromatographic conditions, 8 target compounds were obtained. Confirmation was achieved using electrospray ionization (ESI) in positive mode with multiple reaction monitoring (MRM), and external standard method was used for quantification. The results show that 8 dinitroaniline herbicides have good linearity, the linearity is more than 0.99. The limits of quantification (LOQs) are 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The mean recoveries are between 70.0% and 120% at the spiked levels of 10-200 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The RSD of the method are between 0.56% and 23.0%. The method is precise, sensitive and accurate, which is suitable for confirmation and quantification of dinitroaniline herbicides in vegetables, fruits and grains.

Key words: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS); dinitroaniline; herbicides; vegetables; fruits; grains

二硝基苯胺类除草剂主要包括氟乐灵、二甲戊乐灵、仲丁灵、异乐灵、磺乐灵、氨基乙氟灵、氨磺乐灵和氨基丙氟灵等。此类除草剂作为一种选择性芽前土壤处理剂,具有杀草谱广、除草效果稳定、高效低毒等特点,在化学除草剂的应用中占有较高比例。土壤对二硝基苯胺类除草剂有较强的吸附作用,其残留会对后茬作物产生药害,同时也会对人体产生直接或间接的不良影响。我国、欧盟和日本等国家均对食品中二硝基苯胺类除草剂制订了最高残留限量,食品基质包括大多数蔬菜、水果和粮谷。因此,建立植物源性食品中二硝基苯胺类除草剂的定量分析方法具有重要的现实意义。

目前,检测蔬菜、水果和粮谷样品中二硝基苯胺类除草剂残留的方法有气相色谱-电子捕获检测(GC-ECD)法、气相色谱-质谱(GC/MS)法、气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)法等^[1-15],国家标准检测方法包括 GB/T 19426—2006, GB/T 19648—2006, GB/T 20769—2008, GB/T 20770—2008, GB/T 20771—2008, SN/T 0712—2010, SN/T 0600—1996。但采用上述方法测定二硝基苯胺类除草剂残留存在不能覆盖大部分二硝基苯胺类除草剂;需要大量样品、消耗大量有机试剂;不适用于蔬菜、水果和粮谷等食品中该类药物的多残留同时检测等问题。

液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)技术具有灵敏度高、选择性强和检测时间短等优点,适用于复杂基质中多种农药残留的分析。本工作拟选取乙腈提取目标化合物,经 C18 固相萃取柱和 Envi-carb 固相萃取柱净化,采用超高效液相色谱-串联质谱法测定菠菜、苹果及大豆中

的二硝基苯胺类除草剂的残留量,希望建立一种能够满足国内外法规要求的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

超高效液相色谱仪、Xevo-TQS 四极杆串联质谱仪:美国 Waters 公司产品;超纯水仪:美国 Millipore 公司产品;均质器:德国 Heidolph 公司产品;旋涡振荡仪:德国 Heidolph 公司产品;离心机:德国 Sigma 公司产品;C18 固相萃取柱(500 mg, 6 mL)、Envi-Carb 固相萃取柱(0.25 g, 3 mL):美国 Supelco 公司产品。

甲醇、乙腈、正己烷、甲酸、乙酸铵:均为色谱纯,德国 Merck 公司产品;氟乐灵、二甲戊乐灵、氨磺乐灵、仲丁灵、氨基丙氟灵、氨基乙氟灵、磺乐灵和异乐灵标准品:德国 Dr. Ehrenstorfer 公司产品;其他试剂均为分析纯;实验用水为 Milli-Q 超纯水。二硝基苯胺类除草剂标准溶液:用丙酮配制 1 000 mg/L 标准储备液,于 -18 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存。

1.2 实验方法

1.2.1 样品提取 称取 5 g(精确至 0.01 g)样品,加入 7 mL 水,混匀后静置 1 h。加入 3 g 氯化钠,以 25 mL 正己烷饱和乙腈溶液分 2 次高速均质提取,以 9 500 r/min 离心 5 min。合并 2 次提取液,混匀。吸取 10.0 mL 提取液,于 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中氮气吹至约 2.0 mL。

1.2.2 样品净化 将浓缩液转入活化好的 C18 固相萃取柱中,用 5 mL 乙腈洗脱,收集全部流出液,氮气吹至近干。用 2.0 mL 丙酮-正己烷溶液(8:2, V/V)溶解,转入 Envi-carb 固

相萃取柱中,再用 5.0 mL 丙酮-正己烷溶液洗脱并抽干,收集全部流出液,氮气吹至近干。用 50%乙腈-水溶液定容至 1.0 mL,旋涡混匀后过 0.22 μm 有机滤膜,待测定。

1.2.3 色谱条件 色谱柱:Acquity BEH C18 柱(50 mm×2.1 mm×1.7 μm);流动相:A 为 0.05 mol/L 乙酸铵溶液(含 0.1%甲酸),B 为 甲醇;梯度洗脱程序:0~5 min(50%~80%B);

5~8 min(80%~100%B),8.1~9.5 min(50%B); 流速 0.3 mL/min;进样量 2 μL。

1.2.4 质谱条件 电喷雾离子源,正离子扫描,多反应监测(MRM)模式,单位分辨率;电喷雾电压 3 000 V;辅助气流速 900 L/h;气帘气流速 50 L/h;离子源温度 110 ℃;辅助气温度 450 ℃;其他质谱参数列于表 1。

表 1 8 种二硝基苯胺类除草剂的质谱参数
Table 1 Mass parameters of 8 dinitroaniline herbicides

除草剂	母离子	子离子	驻留时间	锥孔电压	碰撞能量
Herbicide	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	Dwell time/s	Cone/V	CE/eV
氟乐灵 Trifluralin	336.2	235.8*	0.10	34	24
		252.0			23
二甲戊乐灵 Pendimethalin	282.0	212.0*	0.05	32	10
		194.0			17
仲丁灵 Butralin	296.0	240.0*	0.05	20	13
		222.0			20
异乐灵 Isopropalin	310.0	226.0*	0.05	32	19
		268.0			14
氨基乙氟灵 Dinitramine	323.0	289.0*	0.05	32	20
		247.0			16
磺乐灵 Nitralin	346.0	304.0*	0.05	32	16
		262.0			22
氨磺乐灵 Oryzalin	347.0	288.0*	0.05	34	17
		305.0			14
氨基丙氟灵 Prodiamine	351.0	267.0*	0.05	30	20
		291.0			18

注: * 为定量离子;对于不同质谱仪器,参数可能存在差异,测定前应将质谱参数优化到最佳

2 结果与讨论

2.1 提取条件的选择与优化

二硝基苯胺类除草剂易挥发、易光解,难溶于水、易溶于有机溶剂,在植物中易与脂质结合,因此提取溶剂需渗入组织内部才能得到良好的提取效果。常用的提取溶剂有乙腈、乙酸乙酯、二氯甲烷、正己烷等单一或混合溶剂。正己烷饱和的乙腈溶液、丙酮和乙酸乙酯能对此类农药充分提取,但丙酮和乙酸乙酯提取的共萃取物中油脂含量较高,不利于净化;而正己烷饱和的乙腈溶液既能沉淀蛋白质,而且提出脂肪较少,有利于后续的

盐析和净化。因此,本实验采用正己烷饱和的乙腈溶液作为提取溶剂。

2.2 净化条件的选择和优化

蔬菜、水果及粮谷等植物源性食品中含有大量的色素及脂溶性杂质,采用乙腈进行提取有可能将这些化合物同时提取出来,因此在测定前需对提取液进行除酯、脱色净化。由于二硝基苯胺类化合物能溶于正己烷,无法用正己烷液液萃取法进行净化,而石墨化炭黑固相萃取柱对天然产物中的色素(如叶绿素和类胡萝卜素)及固醇类等化合物具有较强的吸附能力,因此,本实验采用 C18 反相固相萃取柱和石墨

化炭黑固相萃取柱相结合对样品进行净化。

对于 Envi-Carb 柱的洗脱溶剂,实验比较了不同体积比的丙酮-正己烷混合淋洗溶液(丙酮含量分别为 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、100%)对化合物回收率的影响,结果示于图 1。可见,回收率随丙酮含量增加而逐渐提高,当丙酮含量为 80% 时达到最大,而当丙酮含量大于 80%,部分化合物的回收率逐渐降低。为保证洗脱完全,且避免杂质干扰过大,本实验选择丙酮-正己烷溶液(8:2,V/V)作为洗脱剂。实验比较了不同淋洗体积(1、2、3、4、5、6 mL)对化合物回收率的影响,结果示于图 2。可见,随着洗脱剂体积逐渐增大,各化合物的回收率逐渐提高,但洗脱剂大于 3 mL 时,化合物的回收率升高并不明显。考虑到洗脱体积过大会使下一步的浓缩时间延长,导致易挥发性化合物损失较大,因此选择洗脱剂体积为 5 mL。

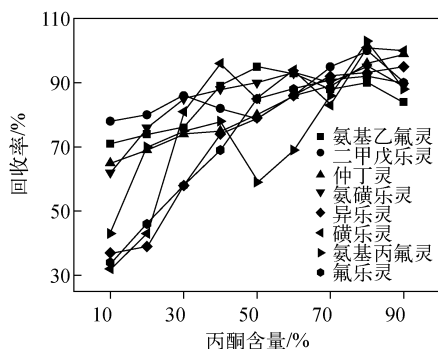


图 1 不同体积比的丙酮-正己烷洗脱溶液对化合物回收率的影响

Fig. 1 Effects of acetone-hexane solutions with different volume ratios on recoveries

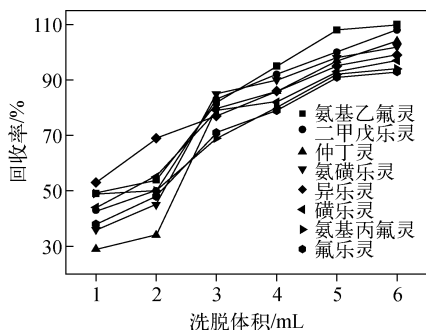


图 2 洗脱剂体积对化合物回收率的影响

Fig. 2 Effects of eluent volume on recoveries

2.3 流动相的优化

实验对比了甲醇(含 0.05% 甲酸)-5 mmol/L 乙酸铵水溶液(pH 3.0)、甲醇(含 5 mmol/L 乙酸铵)-水溶液(pH 4.5)、甲醇(含 0.1% 乙酸)-水溶液、甲醇-水溶液、乙腈(含 0.05% 甲酸)-水溶液作为流动相的色谱效果。结果表明,选择甲醇(含 0.05% 甲酸)-5 mmol/L 乙酸铵水溶液(pH 3.0)作为流动相,并采用梯度洗脱时,8 种二硝基苯胺类除草剂的分离度和灵敏度较高,其中 10 $\mu\text{g/L}$ 二硝基苯胺类除草剂标准溶液的总离子流图示于图 3。

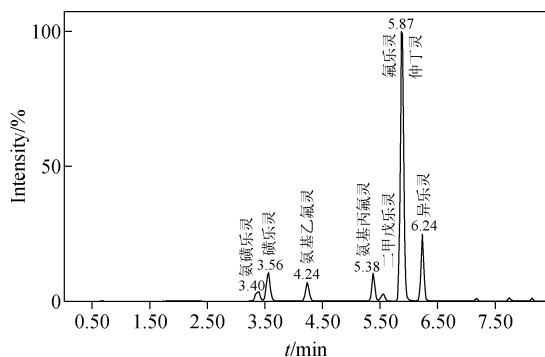


图 3 10 $\mu\text{g/L}$ 二硝基苯胺类除草剂标准溶液的总离子流图

Fig. 3 Total ion chromatogram of 10 $\mu\text{g/L}$ dinitroaniline herbicides standard solution

2.4 质谱条件的优化

分别取 5.0 mg/L 8 种二硝基苯胺类除草剂标准溶液,采用流动注射进样的方式,以 30 $\mu\text{L/min}$ 分别将其注入离子源。在正离子检测方式下分别对其进行母离子扫描得到分子离子峰 $[M+H]^+$,再对其进行子离子扫描得到碎片离子信息。优化各项质谱参数,使母离子与选取的子离子强度达到最大。氨磺乐灵、氨基丙氟灵、氨基乙氟灵和二甲戊乐灵的二级质谱图及分子结构式示于图 4。

2.5 线性关系、回收率、精密度、检出限和定量限

用空白样品提取液配制 0、10、20、50、100 和 200 $\mu\text{g/L}$ 二硝基苯胺类除草剂的基质混合标准工作溶液。用峰面积对标准溶液中各被测组分的浓度绘制工作曲线。结果表明,当二硝基苯胺类除草剂的浓度在 10.0~200 $\mu\text{g/L}$ 范围内时,线性关系良好,其相关系数和回归方程列于表 2。

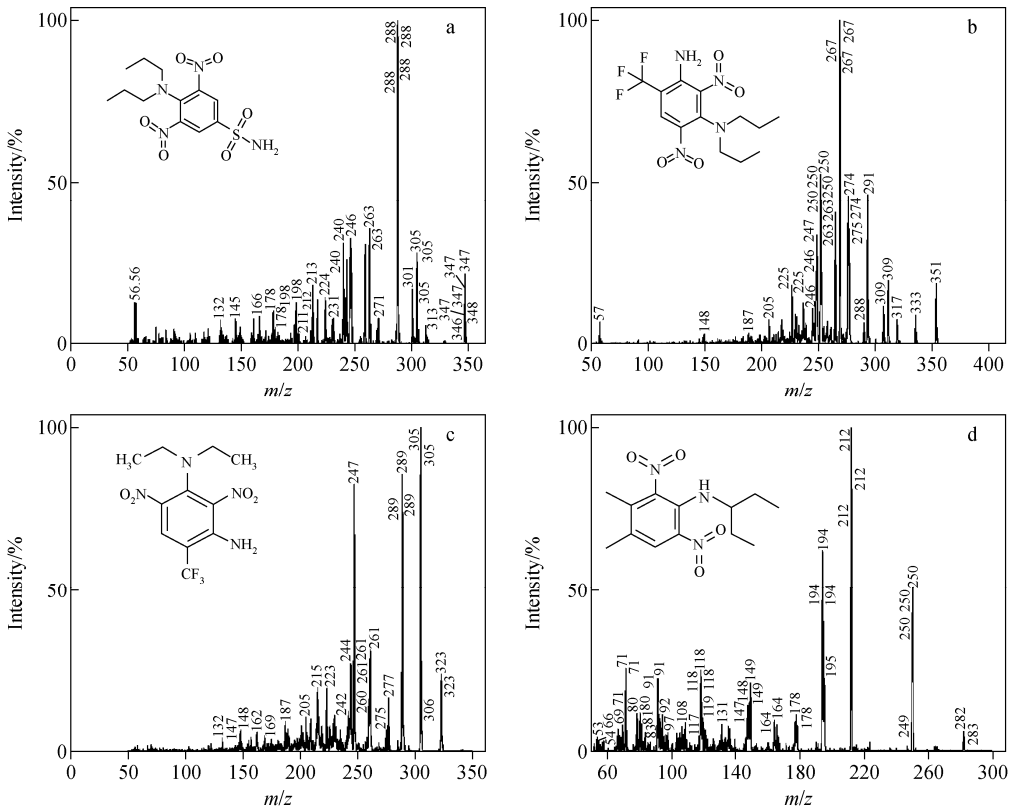


图 4 氨磺乐灵(a)、氨基丙氟灵(b)、氨基乙氟灵(c)和二甲戊乐灵(d)的二级质谱图和结构式

Fig. 4 MS/MS spectra and chemical structure of oryzalin (a), pendimethalin (b), prodiamine (c) and pendimethalin (d)

表 2 线性范围、回归方程、相关系数、回收率和相对标准偏差 (n=6)

Table 2 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients, recoveries and relative standard deriations (RSDs) (n=6)

			线性范围			
化合物	回归方程	相关系数 r	Linear	回收率	相对标准偏差	
Compounds	Regression equations	Correlation coefficients	ranges/ ($\mu\text{g/L}$)	Recoveries/%	RSDs/%	
菠菜	氟乐灵	$y=0.2667x+0.1205$	0.9944	10~200	86.7,99.5,94.6	9.0,10.2,6.80
	二甲戊乐灵	$y=0.04909x+0.03716$	0.9930	10~200	96.7,96.8,93.1	16.4,11.6,7.96
	仲丁灵	$y=0.3283x+0.04820$	0.9996	10~200	102,99.5,92.2	7.30,4.90,9.32
	异乐灵	$y=0.5774x-0.2083$	0.9713	10~200	101,95.8,85.6	6.40,7.90,5.44
	氨基乙氟灵	$y=0.3196x+0.2431$	0.9941	10~200	107,104,89.1	7.70,10.5,4.68
	磺乐灵	$y=2.260x+1.066$	0.9974	10~200	110,109,88.0	6.40,7.50,8.42
	氨磺乐灵	$y=2.404x+0.5691$	0.9992	10~200	112,106,87.1	6.50,6.80,7.53
	氨基丙氟灵	$y=0.6033x-0.002768$	0.9962	10~200	103,101,89.5	14.1,3.90,6.49
苹果	氟乐灵	$y=0.440118x-5.122$	0.9944	10~200	86.0,82.7,94.2	19.2,11.9,5.51
	二甲戊乐灵	$y=85.7535x-185.33$	0.9941	10~200	109,99.7,83.2	8.56,10.3,7.30
	仲丁灵	$y=4900.52x-11145$	0.9951	10~200	109,95.8,96.2	3.01,4.51,9.06
	异乐灵	$y=681.405x-1675.29$	0.9933	10~200	104,94.0,91.4	5.32,6.83,12.2
	氨基乙氟灵	$y=166.072x-339.46$	0.9919	10~200	110,98.6,95.8	5.27,6.71,10.5
	磺乐灵	$y=330.702x-647.206$	0.9952	10~200	105,99.5,93.3	6.99,4.47,9.05
	氨磺乐灵	$y=123.471x-302.20$	0.9969	10~200	106,105,90.8	5.21,6.34,7.04
	氨基丙氟灵	$y=305.416x-748.45$	0.9911	10~200	104,90.8,95.5	7.67,7.72,8.22

续表 2

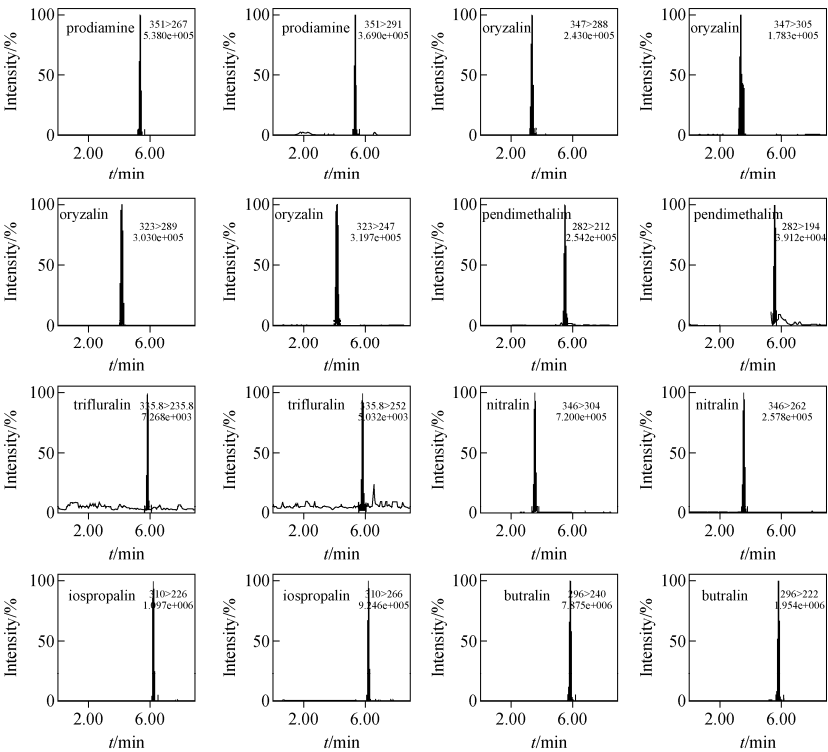
化合物 Compounds		回归方程 Regression equations	相关系数 <i>r</i> Correlation coefficients	线性范围 Linear ranges/ ($\mu\text{g/L}$)	回收率 Recoveries/%	相对标准偏差 RSDs/%
大豆	氟乐灵	$y=0.823372x+6.62626$	0.9910	10~200	109,104,93.4	5.86,10.6,7.65
	二甲戊乐灵	$y=39.3565x-11.6378$	0.9972	10~200	82.8,91.5,96.2	7.77,6.17,8.04
	仲丁灵	$y=4617.6x-5693.28$	0.9948	10~200	83.0,85.0,91.4	10.3,8.63,8.36
	异乐灵	$y=488.32x-391.168$	0.9966	10~200	80.3,84.8,90.2	4.27,7.55,10.1
	氨基乙氟灵	$y=160.775x-156.184$	0.9980	10~200	76.7,86.0,88.9	8.99,5.32,12.0
	磺乐灵	$y=352.805x-490.837$	0.9902	10~200	89.6,91.8,85.6	8.36,4.72,9.63
	氨磺乐灵	$y=253.955x-103.983$	0.9983	10~200	105,96.5,87.4	11.0,15.7,8.28
	氨基丙氟灵	$y=160.775x+156.184$	0.9865	10~200	75.9,85.8,83.9	8.69,13.6,9.06

注:回收率和 RSD 均为在 3 个添加水平(10、50、100 $\mu\text{g/kg}$)下得到的数据

当样品中的二硝基苯胺类残留浓度超过此线性范围时,可适当加大样品的稀释倍数。

基于回收率和 RSD 满足欧盟 SANTE/11945/2015 要求的最低实验添加水平^[17],加标样品的定量离子对色谱信号 10 倍信噪比(S/N)要求,结合国内外残留限量要求,确定 8 种目标化合物的定量限均为 10 $\mu\text{g/kg}$ 。在菠菜、苹果及大豆空白样品中添加 3 种水平的二硝基苯胺类

除草剂标准溶液,按 1.2 节方法进行回收率实验,每个添加浓度重复 6 次,计算添加回收率和相对标准偏差,结果列于表 2。在添加水平 10~100 $\mu\text{g/kg}$ 范围内,加标回收率为 70.0%~120%,相对标准偏差为 0.56%~23.0%。添加水平 10 $\mu\text{g/kg}$ 的苹果加标样品的 MRM 色谱图示于图 5。可见,各化合物出峰位置没有杂质峰干扰,方法的特异性可以满足检测要求。



注:a.氨基丙氟灵;b.氨磺乐灵;c.氨基乙氟灵;d.二甲戊乐灵;e.氟乐灵;f.磺乐灵;g.异乐灵;h.仲丁灵

图 5 加标浓度为 10 $\mu\text{g/kg}$ 的苹果 MRM 色谱图

Fig. 5 MRM chromatograms of standard addition concentration (10 $\mu\text{g/kg}$) of apple samples

3 结论

以正己烷饱和的乙腈为提取溶剂,经固相萃取小柱净化,UPLC-ESI-MS/MS 法测定菠菜、苹果和大豆中氟乐灵、二甲戊乐灵、仲丁灵、异乐灵、磺乐灵、氨磺乐灵、氨基丙氟灵及异丙乐灵 8 种二硝基苯胺类除草剂的残留量。该方法前处理简便快速、净化效率高,灵敏度、回收率和精密度都能较好地满足二硝基苯胺类除草剂残留的测定要求,可为蔬菜、水果和粮谷等植物源性食品中二硝基苯胺类除草剂多残留的测定提供方法参考。

参考文献:

- [1] GB/T 19426—2008. 蜂蜜、果汁和果酒中 497 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [2] GB/T 19648—2008. 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留的测定 气相色谱-质谱法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [3] GB/T 19649—2008. 粮谷中 475 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [4] GB/T 20769—2008. 水果和蔬菜中 405 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [5] GB/T 20770—2008. 粮谷中 372 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [6] GB/T 20771—2008. 蜂蜜、果汁和果酒中 420 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [7] SN 0712—2010. 出口粮谷中戊草丹、二甲戊灵、丙草胺、氟酰胺、灭锈胺、苯噻酰草胺残留量检验方法[S]. 北京:中国标准出版社,2010.
- [8] SN 0600—1996. 出口粮谷中氟乐灵残留量检验方法[S]. 北京:中国标准出版社,1996.
- [9] 霍江莲,于静,储晓刚,等. 大豆中二硝基苯胺类除草剂多残留 GC-MS 检测技术研究[J]. 食品科学,2009,20(30):299-302.
HUO Jianglian, YU Jing, CHU Xiaogang, et al. GC-MS determination of dinitroaniline herbicide residues multi-residues in soybean[J]. Journal of Food Science, 2009, 20(30): 299-302 (in Chi-

nese).

- [10] 霍江莲,李军,葛毅强,等. 二硝基苯胺类除草剂残留检测技术的研究进展[J]. 农药,2006,4(45):222-226.
HUO Jianglian, LI Jun, GE Yiqiang, et al. Determination progress on determination methodology for dinitroaniline herbicide residues [J]. Journal of Agrochemicals, 2006, 4(45): 222-226 (in Chinese).
- [11] CHU X G, HU X Z, YAO H Y. Determination of 266 pesticide residues in apple juice by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography-mass selective detection[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1 063: 201-210.
- [12] 陈其勇,葛宝坤,韩红芳,等. 粮谷中 11 种二硝基苯胺类除草剂残留量的气相色谱-串联质谱法测定[J]. 分析测试学报,2011,5(30):573-576.
CHEN Qiyong, GE Baokun, HAN Hongfang, et al. Determination of 11 dinitroaniline herbicide residues in grains by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2011, 5(30): 573-576(in Chinese).
- [13] CABRAS P, MELIS M, SPANEDDA L, et al. High-performance liquid chromatographic determination of dinitroaniline herbicides in soil and water[J]. Journal of Chromatography A, 1991, 585(1): 164-167.
- [14] GARCÍA-VALCÁRCEL A I, SÁNCHEZ-BRUNETE C, MARTÍNEZ L, et al. Determination of dinitroaniline herbicides in environmental samples by gas chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 1996, 719(1): 113-119.
- [15] 边照阳,唐纲岭,张洪非,等. 烟草中 6 种二硝基苯胺类农药残留量的测定[J]. 烟草科技,2010,48(8):66-73.
BIAN Zhaoyang, TANG Gangling, ZHANG Hongfei, et al. Determination of residues of six 2, 6-dinitroaniline pesticides in tobacco[J]. Tobacco Science & Technology, 2010, 48(8): 66-73(in Chinese).
- [16] SANTE/11945/2015. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed.