

超高效液相色谱-三重四极杆质谱仪检测动物源性食品中氟虫腈及其代谢物

黎小鹏¹, 梁雪琪², 陈楠¹, 邓桂添¹, 马世柱¹, 周嘉诚¹, 梁锦填¹

(1. 中山市三乡镇农产品检验检测站, 广东中山 528463; 2. 中山市农产品质量监督检验所, 广东中山 528400)

摘要 [目的]使用 QuEChERS-EMR-Lipid 前处理, 超高效液相色谱-三重四极杆质谱仪建立动物源性食品中氟虫腈及其代谢物的检测方法。[方法]优化后的前处理条件: 以乙腈作为萃取溶剂, 摇匀后, 漩涡振荡 1 min, 以 10 000 r/min 常温离心 3 min, 取 5 mL 上清液倒入已活化好的 EMR-Lipid dSPE 增强型脂质去除净化管并放入陶瓷颗粒, 剧烈振荡 3 min, 以 10 000 r/min 常温离心 3 min; 上清液全部转移至 EMR-Lipid Polish 反萃取管中加入陶瓷颗粒并立即剧烈振荡, 超声至管内粉末全部溶解, 以 10 000 r/min 常温离心 3 min, 吸 200 μ L 到样品瓶中用超纯水定容到 1 mL, 漩涡振荡后上机检测。色谱条件: 色谱柱为 Poroshell 120 EC-C₁₈, 流动相为甲醇-水, 在 4.6 min 内 4 种组分分离良好。质谱条件: 喷射流电喷雾离子源 (AJS ESI); 负离子模式同时扫描; 多反应监测 (MRM) 采集方式。[结果]氟虫腈及其代谢物在 0.1~20.0 ng/g 均具有良好的线性关系, 相关系数 ≥ 0.999 , 平均加标回收率为 94.9%~113.0%, 相对标准偏差为 1.9%~4.9%, 方法检出限为 0.010~0.023 ng/g。[结论]超高效液相色谱-三重四极杆质谱仪适用于动物源性食物中氟虫腈及其代谢物的快速检测。

关键词 QuEChERS-EMR; 氟虫腈及其代谢物; 动物源性食物; 超高效液相色谱-三重四极杆质谱仪

中图分类号 TS 207.3 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2019)14-0204-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2019.14.060

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Determination of Fipronil and Its Metabolites in Foods of Animal Origin by Ultra High Performance Liquid Chromatography & Triple Quadrupole Mass Spectrometer

LI Xiao-peng¹, LIANG Xue-qi², CHEN Lan¹ et al (1. Sanxiang Inspection and Testing Station of Agricultural Products, Zhongshan, Guangdong 528463; 2. Zhongshan Quality Supervision & Inspection Institute of Agricultural Products, Zhongshan, Guangdong 528400)

Abstract [Objective] A method for the determination of fipronil and its metabolites in animal-derived foods was established using QuEChERS-EMR-Lipid pretreatment and ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. [Method] Optimized pre-processing conditions: acetonitrile as an extraction solvent, whirlpool concussion, centrifugal, adding supernatant into activated EMR-Lipid dSPE enhanced lipid removal purification tube, whirlpool concussion, centrifugal again. dilute the supernatant. Chromatographic conditions: chromatographic column: Poroshell 120 EC-C₁₈, mobile phase is methanol water, and 4 components are well separated in 4.6 minutes. Mass spectrum conditions: jet flow electrospray ion source (AJS ESI); negative ion mode simultaneous scanning; multi reaction monitoring (MRM) acquisition mode. [Result] The calibration curves for fipronil and its metabolites had good linear relationship in the range of 0.1 – 20.0 ng/g, with correlation coefficients not less than 0.999. The average spiked recoveries ranged from 94.9% to 113.0% with relative standard deviations of 1.9%–4.9%. The limits of detection were in the range of 0.01–0.023 ng/g. [Conclusion] The method was applied in the determination for fipronil and its metabolites in animal derived foods with satisfactory results.

Key words QuEChERS-EMR-Lipid; Fipronil and its metabolites; Foods of animal origin; Ultra high performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (UHPLC-QQQ)

氟虫腈是由法国罗纳-普朗克农化公司在 1987 年所开发研制的苯基吡唑类高活性杀虫剂, 化学名称 (RS)-5-氨基-(2,6-二氯-4a-三氟甲基苯基)-4-三氟甲基亚磺酰基吡唑-3-腈基吡唑, 锐劲特 (Regent) 是其商标的名称, 英文的通用名称为 Fipronil。早期主要用于防治蔬菜、水稻、烟草、棉花、畜牧业、公共卫生、贮存用品及地面建筑中各类别的作物害虫以及卫生害虫, 杀虫谱广, 活性高, 且持效期长。但氟虫腈对蜜蜂和水生生物高风险, 在水和土壤中降解慢^[1], 危害生态环境安全, 我国于 2009 年 10 月 1 日起禁用, 目前, 氟虫腈仅可用于卫生和玉米等部分旱田种子包衣剂^[2]。氟虫腈被世界卫生组织列为“对人类有中度毒性”的化学品^[3], 且其代谢物具有更高的毒性^[4], 大量进食含有高浓度氟虫腈的食品, 会损害肝脏、甲状腺和肾脏^[5]。国际食品法典 (CAC) 和日本食品安全标准中规定, 氟虫腈在蛋中的最大残留限量为 0.02 mg/kg; 美国相关标准规定, 氟虫腈在蛋中的最大残留限量为 0.03 mg/kg; 欧盟相关标准规定, 氟虫腈在食品中的最大残留限量为 0.005 mg/kg, 且不得用于人类食品产业链的

畜禽养殖过程。美国环境保护局于 2011 年将氟虫腈列为 C 级致癌物^[5]。

2017 年 7 月 20 日, 比利时通过欧盟食品和饲料类快速预警系统 (RASFF) 通报鸡蛋中检出氟虫腈, 之后多个欧洲国家相继检出^[6]。据报道, 问题鸡蛋产自荷兰, 氟虫腈被不恰当地用于养鸡场的清洁物品中, 造成鸡蛋被检出残留物。此次污染事件因其使用的清洁用品非法添加了氟虫腈。8 月 26 日, 台湾农业主管部门发布新闻稿, 经检验全台蛋鸡场氟虫腈残留超过定量极限标准的鸡蛋不合格的有 44 个蛋鸡场, 逾 100 万颗鸡蛋回收封存或退回^[7]。

我国国标中规定了多种种植业产品中氟虫腈的最大残留限量^[8], 但未对任何动物源性食品做出规定。2016 年 11 月, 农业部发布《关于公开征求对食品中农药最大残留限量国家标准的意见的函》, 该函中有 2 个附件, 其中附件 2 中补充规定了氟虫腈在牛肉、脂肪、牛肾、牛肝、家禽肉类、家禽可食用内脏、蛋类及牛奶中的要求, 但附件中规定的 2 个检测标准中均没有氟虫腈及其代谢物项目。在已发表的文献中^[9-13], 对于动物源性食品中的氟虫腈及其代谢物前处理净化方法, 常用 QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe, 意为快速、容易、便宜、有效、简单和安全) 或固相萃

作者简介 黎小鹏 (1965—), 女, 广东中山人, 高级农艺师, 从事农产品安全检测研究。

收稿日期 2019-01-22

取(SPE)。该研究探讨使用对脂肪去除能力更佳的 QuEChERS-EMR 前处理方法,经过 3 次涡旋振荡离心,即可定容待测,使用超高效液相色谱-三重四极杆质谱仪(LC-QQQ)同时测定动物源性食品中氟虫腈及其代谢物的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器 超高效液相色谱-三重四极杆质谱仪 UHPLC-QQQ 1290-6495,美国安捷伦公司;涡旋混合器 XW-80A,上海精科实业有限公司;电子天平 OHAUS-CP2102,奥豪斯仪器有限公司;3-30k 高速冷冻离心机,SIGMA 公司;超声波清洗机 KQ-500E,昆山超声波仪器有限公司。

1.2 试剂 甲醇、乙腈均为色谱纯,德国 Merck 公司生产;EMR-Lipid dSPE 增强型脂质去除净化管(PN:5982-1010),EMR-Lipid Polish 反萃取管(PN:5982-0101),陶瓷均质子(PN:5982-9312),均为美国安捷伦公司生产。

氟虫腈及其代谢物:氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈砒、氟虫腈硫醚,浓度 1 000 μg/mL,所有标准品购自农业部环境保护科研监测所(天津)。混合后配成浓度为 100 μg/mL 混合标准溶液,经逐级稀释,上机前用空白基质将 4 种农药混标配制成校正曲线工作液,其浓度分别为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 μg/L。

表 2 氟虫腈及其代谢物质谱采集参数

Table 2 Mass spectrometry acquisition parameters of fipronil and its metabolites

化合物名称 Compound	Cas 编号 Cas No.	分子量 Molecular weight	母离子 Precursor ion (<i>m/z</i>)	子离子 Product ion (<i>m/z</i>)	碰撞能 Collision energy V
氟甲腈 Fipronil desulfinyl	205650-65-3	389.086	386.89	351.0/282.1	12/36
氟虫腈 Fipronil	120068-37-3	435.939	434.99	329.9/249.9	17/29
氟虫腈硫醚 Fipronil sulfide	120067-83-6	419.944	418.79	382.8/261.8	12/28
氟虫腈砒 Fipronil sulfone	120068-36-2	451.934	450.90	415.0/281.9	12/32

1.4 样品前处理 称取 5 g(精确到 0.01 g)的鸡蛋、鸡肉或牛奶样品于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 乙腈快速摇匀后,旋涡振荡 1 min,以 10 000 r/min 冷冻离心 3 min;等待离心时对 EMR-Lipid dSPE 增强型脂质去除净化管进行预处理,加入 5 mL 水并立即旋涡混合,备用;离心结束后吸取 5 mL 上清液到上述已活化好的 EMR-Lipid dSPE 增强型脂质去除净化管并放入 2 个陶瓷均质子,剧烈振荡 1 min,旋涡混合 2 min,以 10 000 r/min 常温离心 3 min;上清液全部转移至 EMR-Lipid Polish 反萃取管中加入 2 个陶瓷均质子,盖紧盖子并立即剧烈振荡,超声至粉末全部溶解,以 10 000 r/min 常温离心 3 min,吸 200 μL 上清液到样品瓶中并加入 800 μL 超纯水,旋涡振荡后上机检测。

2 结果与分析

2.1 质谱条件优化 液相连接两通,0.1 mg/L 单标溶液进样 5 μL,采用负离子扫描模式对相应模式的母离子进行扫描,待测物母离子均为 [M-H]⁻,以准分子离子为母离子进行二级质谱扫描,得到各个化合物相应响应值最佳的碎片离子。

利用分子量计算器计算单同位素质量数,获得氟甲腈、氟虫腈、氟虫腈硫醚、氟虫腈砒 4 个化合物的单同位素质量数分别为 435.94、387.97、451.93 和 419.94。在 MS Tune 模式

1.3 仪器条件

1.3.1 色谱条件。色谱柱为 Poroshell 120 EC-C₁₈(2.1 mm×100 mm,2.7 μm);柱温 45 ℃;流速 0.4 mL/min;进样量 5 μL;流动相:水-甲醇,梯度洗脱,详见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution procedure

时间 Time//min	流动相 Mobile phase	
	水 Water//%	甲醇 Methanol//%
0.00	30	70
3.00	30	70
4.30	2	98
4.40	2	98
4.50	30	70

1.3.2 质谱条件。喷射流电喷雾离子源(AJS ESI);负离子模式同时扫描;多反应监测(MRM)采集方式;ifunnel 高压 120 V、低压 90 V;干燥气温度 200 ℃;干燥气流量 14.0 L/min;雾化气压力 241.3 kPa;鞘气温度 350 ℃;鞘气流量 10.0 L/min;毛细管电压 3 kV;喷嘴电压 1 500 V;MS 及 MS 均为单位分辨率;碰撞能 380 V;离子加速电压 4 V;4 种化合物的质谱采集参数见表 2。

下,用单同位素质量数开展手动调谐方法研究。在电喷雾正离子电离(ESI⁺)模式下,4 个化合物均无响应;在电喷雾负离子电离(ESI⁻)模式下,均有响应值高的分子离子峰[M-H]⁻,该试验采用负离子模式扫描,MRM 参数详见表 2。

2.2 流动相及色谱条件优化 该试验在相同梯度洗脱程序等液相条件下,比较不同有机溶剂(甲醇、乙腈作为流动相)的色谱分离效果,结果发现(图 1~2),使用甲醇作为流动相时 4 种化合物有效分离;使用乙腈作为流动相时,氟虫腈砒与氟虫腈硫醚不能有效分离。所以该试验采用甲醇作为流动相。

2.3 前处理净化方法的选择 分别比较 QuEChERS-EMR、QuEChERS、固相萃取(SPE)3 种前处理净化方法,在样品中加入 2 ng/g 的氟虫腈及其代谢物混合标准品,计算 3 种前处理方法下的回收率。

2.3.1 QuEChERS-EMR 净化。按“1.4”处理。

2.3.2 QuEChERS 净化。按“1.4”前部分提取,第 1 次离心后吸取 5 mL 上清液至分散固相萃取试剂盒(15 mL 离心管,含 50 mg 乙二胺-N 丙基硅烷 PSA、150 mg C₁₈ EC、900 mg 硫酸镁,PN:5982-4950)中,放入 2 个陶瓷均质子,剧烈振荡 1 min,旋涡混合 2 min,以 10 000 r/min 常温离心 3 min,取

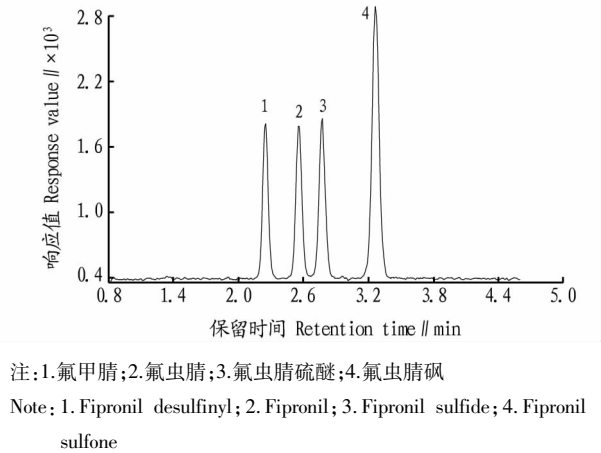


图1 使用甲醇为流动相的氟虫腴及其代谢物总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of fipronil and its metabolites using methanol as mobile phase

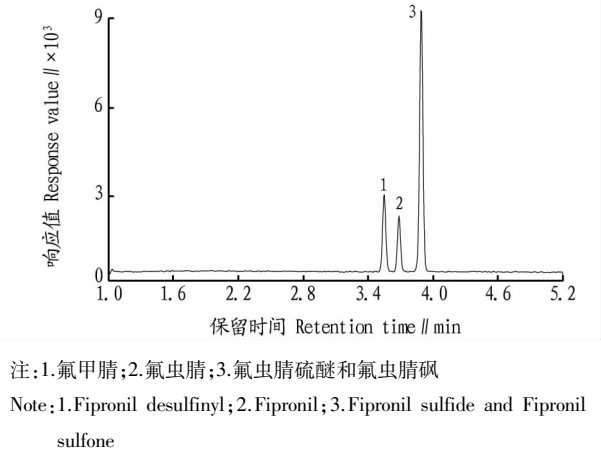


图2 使用乙腈为流动相的氟虫腴及其代谢物总离子流图

Fig.2 Total ion chromatogram of fipronil and its metabolites using acetonitrile as mobile phase

200 μ L上清液到样品瓶中并加入 800 μ L 超纯水,旋涡振荡后上机检测。

2.3.3 SPE 净化。按“1.4”前部分提取,第 1 次离心后吸取 2 mL 上清液至玻璃试管中,50 $^{\circ}$ C 氮吹至近干,加入 2 mL 正己烷待净化;依次用 5 mL V(丙酮):V(正己烷)=1:9、5 mL 正己烷预淋洗弗罗里矽 SPE 小柱(1 g,6 mL),小柱条件化后,加入上述 2 mL 提取物正己烷溶液,用 5 mL V(丙酮):V(正己烷)=1:9 冲洗试管后洗脱弗罗里矽柱,重复 1 次,收集洗脱液,氮吹至近干,加入 1 mL 正己烷,涡旋混合,取 200 μ L 到样品瓶中并加入 800 μ L 超纯水,旋涡振荡后上机检测。

结果发现,3 种净化方法的加标回收率无显著差异,详见表 3;但使用质谱进行全扫描,其净化效果见图 3,从图中可看出,QuEChERS-EMR 的杂质峰更少,因 EMR 净化管对脂肪吸附能力更强,对动物源性样品的洁净效果更明显,则仪器清洁维护的成本可大大减少;从操作简易程度看,QuEChERS 最快捷,但净化效果不够理想,SPE 的净化效果与 QuEChERS-EMR 相当,但操作复杂,需时更长,10 个样本约 3 h 完成净化处理,该试验选择 QuEChERS-EMR 作为净化方法。

表 3 3 种前处理净化方法下动物源性食物中氟虫腴及其代谢物的加标回收率

Table 3 Recoveries of fipronil and its metabolites in foods of animal origin under 3 pre-treatment methods %				
样品 Sample	组分 Compound	QuEChERS-EMR	QuEChERS	SPE
鸡蛋 Egg	氟甲腈	97.3	95.1	92.4
	氟虫腴	95.7	91.2	90.5
	氟虫腴硫醚	101.2	97.5	93.3
	氟虫腴砜	96.8	91.2	92.7
鸡肉 Chicken	氟甲腈	98.6	93.7	93.5
	氟虫腴	95.2	90.5	94.5
	氟虫腴硫醚	103.8	93.2	98.7
	氟虫腴砜	97.5	92.8	95.2
牛奶 Milk	氟甲腈	97.7	95.6	95.7
	氟虫腴	96.1	92.8	94.8
	氟虫腴硫醚	102.4	93.7	98.1
	氟虫腴砜	98.4	94.5	96.7

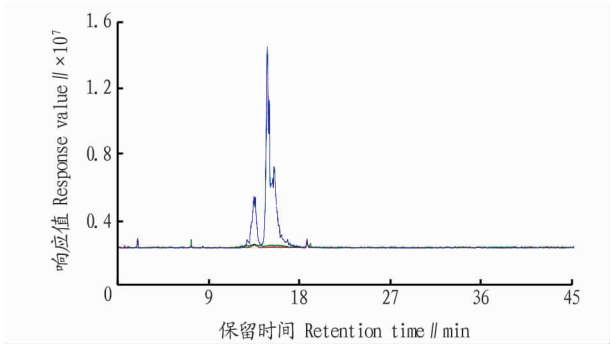


图3 QuEChERS-EMR (绿色)、SPE (红色) 和 QuEChERS (蓝色) 的净化效果

Fig.3 Purification effect of QuEChERS-EMR (green)、SPE (red) & QuEChERS(blue)

2.4 定量方法的线性检测范围 以混合标准溶液的浓度为横坐标、各目标化合物色谱峰的峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,其线性关系相关系数、回归方程见表 4。氟虫腴及其代谢物在 0.1~20.0 ng/mL 线性关系良好, r 值均大于 0.999。

2.5 方法检出限 最低检出限按最低浓度点 1.0 ng/g 的响应值与基线的噪声响应的 3 倍计算,检出限结果见表 4。氟虫腴及其代谢物的方法检出限为 0.010~0.023 ng/g,能满足动物源性食物中微量氟虫腴及其代谢物的检测。

2.6 方法回收率和精密度 在相同的试验条件下,分别对 6 个空白禽肉、禽蛋样品添加浓度为 2.0、10.0、20.0 ng/g 的氟虫腴及其代谢物混合标样,进行加标回收和精密度测试,测试结果见表 4。氟虫腴及其代谢物的加标回收率为 94.9%~113.0%,相对标准偏差为 1.9%~4.9%,可见该方法具有很好的回收率和精密度。

3 结论

该试验采用 QuEChERS-EMR 前处理,提取效率高,操作

(下转第 234 页)

植主体收入持续稳定增长^[9-10]。

3.2 根据不同规模、不同群体种植主体生产经营特点,精准制定和实施扶持政策 在烤烟生产扶持方面,需要关注的是小型种植户中的老年群体。他们虽然种植面积小,但经验丰富,生产的烟叶质量好。但他们在烤房、农机、物资补贴等方面享受的政策与其他烟农一致。尽管他们用工量多,家庭种烟收入少,但每年 2 万元左右家庭种烟收入占家庭总收入比重较大。若退出种烟后,大部分生活质量会显著下降,也会影响烟叶整体质量,应当得到社会和行业的特殊支持。建议优先纳入职业烟农培育范畴,在政策扶持上予以优先对待。T₂ 组种植主体户主均为家庭主要劳力,种烟收入也是全家主要生活来源。对这一组种植主体的扶持应当着重在优化烟叶生产布局,完善烟叶生产基础设施,提高机械化作业比重,提高他们的生产效率、种植水平和烟叶质量,以增加他们家庭种烟收入和工值,使他们种烟效益高于其他工作。同时,在以水稻为主的烟田后茬作物种植方面提供技术扶持和引导,增加这一与烤烟种植密切相关的种植主体收入,并在烟基础设施利用等多方面渠道拓展种植主体增收途径。T₃ 组种植主体烤烟生产专业化程度和对烤烟产业依赖程度都很高。但他们都随烤烟种植面积的增加,种烟收益的稳定性减小,他们一旦退出烤烟种植,不仅对当地烟叶规模产生较大影响,而且降低烟基设施的利用率,造成资源浪费^[11]。对这一组种植主体,应当严格准入制度,在技术服务同时对其经营

管理跟踪指导,提高这一体烟叶种植效益和效益的稳定性。同时加大基础设施扶持力度,在完善种植区域的水利、道路、烤房等基础上,提高机械化配置水平和烘烤等关键环节的专业化服务水平,完善种植保险制度,通过烤烟生产方式转变拓展降本增收渠道。

参考文献

[1] 刘天波,段淑辉,李建勇,等.密度与有机氮水平互作对长沙烟区烤烟产质量的影响[J].作物研究,2017,31(2):146-151.
[2] 杨格.农业政策调整对农村居民收入的影响效应研究[J].农村经济与科技,2016,27(17):120-123.
[3] 郜红娟,蔡广鹏,张新鼎,等.我国烤烟生产比较优势时空演变[J].烟草科技,2018,51(2):25-33.
[4] 陈佳锋,陈坤,李建勇,等.2008~2013 年烤烟生产各类成本构成及变化分析:以浏阳烟区为例[J].安徽农业科学,2013,41(22):9482-9483,9487.
[5] 袁文.南平市烟草种植比较效益调查及对策研究[J].安徽农业科学,2013,41(13):5694-5697.
[6] 沈安业,彭孟祥,陈鹏峰,等.新形式下烟叶生产规模控制探讨:以湖南浏阳为例[J].农业开发与装备,2019(2):66-68.
[7] 张光辉,吕亚平,蒲元瀛,等.现代烟草农业烟叶生产组织模式创新研究[J].安徽农业科学,2011,39(7):4330-4332,4336.
[8] 李琦.我国烤烟产值、产量、质量及其与气候年景关系研究[J].安徽农业技术师范学院学报,2001,15(2):24-28.
[9] 浦勇,杨嘉,蔺忠龙,等.现代烟草农业建设中职业烟农的培养[J].安徽农业科学,2011,39(21):12658-12660.
[10] 赵登花,赵登宏.彭阳县烤烟生产及效益情况的调查[J].内蒙古农业科技,2011(4):120.
[11] 宋林,舒照鹤,吴春发.烟农管理存在的问题及对策[J].现代农业科技,2011(19):362-363.

(上接第 206 页)

简便快捷,且有机溶剂用量少,对环境友好;使用超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用技术,建立了动物源性食物中氟

虫腓及其代谢物的检测方法,整个分析过程简单快捷,大大减少人为误差,检测方法的准确性好、精密度高,适合于动物源性食物中氟虫腓及其代谢物的快速检测。

表 4 动物源性食物中氟虫腓及其代谢物的回归方程、相关系数、检出限、回收率及相对标准偏差
Table 4 Regression equations, correlation coefficients, detection limits, recoveries and relative standard deviation of fipronil and its metabolites in foods of animal origin

化合物名称 Compound	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Limits of detection ng/g	回收率 Recoveries %	相对标准差 Relative standard deviation // %
氟甲腓 Fipronil desulfinyl	$y = 51\ 297.369\ 809x + 6.556\ 029$	0.999 7	0.023	96.3~109.4	1.9~2.7
氟虫腓 Fipronil	$y = 48\ 151.377\ 180x + 1\ 144.155\ 572$	1.000 0	0.021	94.9~108.7	3.1~4.9
氟虫腓硫醚 Fipronil sulfide	$y = 34\ 016.923\ 247x - 2\ 254.061\ 879$	0.999 8	0.020	102.3~111.6	2.0~2.9
氟虫腓砜 Fipronil sulfone	$y = 68\ 923.642\ 573x - 4\ 531.459\ 047$	0.999 9	0.010	98.1~113.0	2.1~3.9

参考文献

[1] AMRITH S, Gunasekara & tresca troung [M]//GUNASEKARA A S, TROUNG T.Environmental fate of fipronil. California Environmental Protection Agency, 2007.
[2] 农业部.农业部公告 第 1157 号(加强氟虫腓管理的有关事项公告)[A].2009.
[3] WHO.Pesticide Residues in Food-1997:Fipronil;International Programme on Chemical Safety[S].Lyon:World Health Organization, 1997.
[4] HAINZL D, CASIDA J.Fipronil insecticide;Novel photochemical desulfinylation with retention of neurotoxicity[J].Proceedings of the national academy of sciences, 1996, 93(23):12764-12767.
[5] National Pesticide Information Center.Fipronil technical fact sheet[Z].2015-12-07.
[6] Eggs containing fipronil found in 15 EU countries and Hong Kong[R].BBC News, 2017-08-11.
[7] Eggs at 44 farms in Taiwan found with excessive insecticide levels[R].Tai-

wan News, 2017-08-26.
[8] 国家卫生计生委.食品中农药最大残留限量:GB 2763—2016[S].北京:中国标准出版社, 2016.
[9] 吕冰,尹帅星,陈达炜,等.QuEChERS-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱测定动物性食品中氟虫腓及其代谢物残留[J].分析测试学报, 2017, 36(12):1424-1430.
[10] 励炯,郑铎,王红青,等.分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定禽蛋中氟虫腓及其代谢产物[J].色谱, 2017, 35(12):1211-1215.
[11] 时逸吟,李优,伊雄海,等.液相色谱-串联质谱法测定蛋及蛋制品中氟虫腓及其代谢物的残留量[J].检验检疫学刊, 2017, 27(5):1-7.
[12] 刘善菁,刘雨昕,陆桂萍,等.液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱测定鸡蛋及鸡肉中氟虫腓及其代谢物残留的研究[J].中国兽药杂志, 2017, 51(10):29-38.
[13] 郭德华,时逸吟,李优,等.固相萃取-液相色谱-四极杆飞行时间质谱法快速筛查禽蛋及蛋制品中氟虫腓及其代谢物[J].色谱, 2017, 35(12):1216-1223.