

高效液相色谱 – 串联质谱法检测水体沉积物中阿维菌素的残留量

林志惠^{1,2}, 李慧珍^{1,2}, 游静^{1*}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 建立了水体沉积物中阿维菌素残留的高效液相色谱 – 串联质谱 (HPLC – MS/MS) 检测方法。沉积物样品采用超声微波萃取、固相萃取净化。待测物通过 Thermo – C₁₈ 色谱柱 (50 mm × 2.1 mm, 1.9 μm) 分离, 乙腈: 乙酸 – 乙酸铵缓冲液: 水混合溶液 (75 : 10 : 15, 体积比) 为流动相洗脱, 大气压化学电离 – 多反应负离子监测模式检测, 内标法定量。通过加入内标物甲氨基阿维菌素苯甲基盐并采用基质加标标准曲线进行校正。研究表明, 阿维菌素的线性范围为 1.6 ~ 400 μg/L, 相关系数 (r^2) 达到 0.999 3。不同浓度加标样品的相对标准偏差 ($n=3$) 为 2.2% ~ 16.2%, 方法的检出限为 0.18 ng/g (干重)。野外样品检测显示, HPLC – MS/MS 方法与衍生化 – 液相色谱/荧光检测法的分析结果相当, 但前者更灵敏、简便, 适用于沉积物中痕量阿维菌素残留的测定。

关键词: 阿维菌素; 高效液相色谱 – 串联质谱; 沉积物; 农药残留

中图分类号: O657.63; S852.44 文献标识码: A 文章编号: 1004 – 4957(2013)08 – 0923 – 06

doi: 10.3969/j.issn.1004 – 4957.2013.08.003

Determination of Abamectin Residue in Sediment Using High Performance Liquid Chromatography – Tandem Mass Spectrometry

LIN Zhi-hui^{1,2}, LI Hui-zhen^{1,2}, YOU Jing^{1*}

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A high-performance liquid chromatography – tandem mass spectrometric (HPLC – MS/MS) method was developed to analyze abamectin in sediment. The sample was extracted with a mixture of hexane and acetone by ultrasound-assisted microwave extraction, and purified with solid phase extraction column packed with primary/secondary amine and graphite carbon black. The analytes were separated on a Thermo – C₁₈ column (50 mm × 2.1 mm, 1.9 μm) using a mixture of acetonitrile : acetic acid – ammonium acetate : water (75 : 10 : 15) as mobile phase. The analysis of the target compounds was performed under atmospheric pressure chemical ionization mode with multiple reaction monitoring. The quantification of abamectin was based on internal standard calibration (emamectin benzoate as the internal standard), and the calibration standards were prepared using matrix-matched solution for compensation of matrix effect. The calibration curve of abamectin was linear in the range of 1.6 – 400 μg/L with correlation coefficient (r^2) of 0.999 3. The relative standard deviations ranged from 2.2% to 16.2%, and the limit of detection was 0.18 ng/g by dry weight. The established method was used to analyze sediment samples collected from an urban stream in Guangzhou, and the results were compared with those obtained by the HPLC/fluorescence detection after derivatization. Similar results were achieved by both methods, but the HPLC – MS/MS method showed greater sensitivity and simplicity, and was suitable for the detection of sediment-associated abamectin at low concentrations.

Key words: abamectin; HPLC – MS/MS; sediment; pesticide residue

收稿日期: 2013 – 03 – 20; 修回日期: 2013 – 04 – 30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41222024, 41273120)

* 通讯作者: 游静, 博士, 研究员, 研究方向: 环境地球化学与水生毒理学, Tel: 020 – 85291497, E-mail: youjing@gig.ac.cn

阿维菌素类是由放线菌产生的一组大环内酯类抗生素,是目前应用最广泛的抗寄生虫药物^[1]。阿维菌素类农药主要以阿维菌素(Abamectin) 为杀虫成分,其作用机理是通过与靶动物神经-肌肉突触的特定结合点结合,引起突触后膜谷氨酸控制的 Cl^- 通道开放,增加细胞膜对 Cl^- 的通透性,导致神经元休止电位超极化,神经传导受阻,最终虫体麻痹死亡^[2]。研究表明,阿维菌素对沉积物中摇蚊幼虫等底栖动物具有极强的毒性,如其对摇蚊幼虫的半数致死浓度(LC50) 低至 $0.18 \mu\text{g/g}$ 有机碳^[3]。由于近年来阿维菌素在我国东南部地区大量使用^[4],已成为广州地区沉积物对底栖无脊椎动物毒性的主要贡献者之一^[5-6]。因此,发展一种快速、灵敏检测沉积物中痕量阿维菌素残留的分析方法,监测其环境残留状况,有利于进一步研究其环境行为和毒性风险。

阿维菌素的分子量较高($\text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{O}_{14}$, 相对分子质量为 873),难以气化而且缺乏有效的气相衍生化方法,因此目前主要采用高效液相色谱(HPLC) 进行分析。由于紫外检测法(UV) 的选择性不高,易受干扰,且灵敏度较低,因此 HPLC/UV 不适合环境中阿维菌素的残留分析^[7-8]。与 UV 相比,荧光检测器(FLD) 的灵敏度更高、干扰更少。但阿维菌素自身无对称共轭结构,不能直接采用 FLD 检测,因此要求检测前进行衍生化。Li 等^[6]采用 $300 \mu\text{L}$ 三氟乙酸酐-乙腈(1:2) 和 $200 \mu\text{L}$ 1-甲基咪唑衍生化处理样品后,进行 HPLC/FLD 检测,测得仪器的检出限为 20 ng/mL 。目前,HPLC/FLD 广泛用于阿维菌素的检测^[3,6,9-11],HPLC-串联质谱(HPLC-MS/MS) 也逐渐用于生物、农作物和水体等环境介质中阿维菌素的检测^[12-17],而沉积物由于成分复杂、杂质多,基质对分析的干扰大,其相关研究较少^[18-19]。在这些分析中阿维菌素多用作内标定量其它化合物^[18],而对其检测则采用外标法定量^[19]。这可能导致仪器分析过程中基质效应无法得以校正,而产生定量误差。因此,亟需发展新 HPLC-MS/MS 分析方法,以便在缺乏同位素取代阿维菌素的情况下,准确定量沉积物中的阿维菌素残留。

本文利用 HPLC-MS/MS 灵敏度高、专属性强的优点,通过降低分析过程中的基质干扰问题,提高阿维菌素定量的准确度,建立了沉积物中痕量阿维菌素残留的检测方法,为评价环境中阿维菌素的毒性风险提供可靠的分析手段。并通过对比 HPLC-MS/MS 与衍生化/HPLC/FLD 对野外沉积物样品的分析结果,初步评价了广州城市河涌沉积物中阿维菌素对摇蚊幼虫的毒性风险。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

TSQ HPLC-MS/MS(Thermo Scientific 公司); FD-1C-50 冷冻干燥仪(北京博医康公司); CW-2000 超声微波协同萃取仪(上海新拓公司); K17-0002 氮吹仪(广州地球化学研究所); JB300-D 电动搅拌器(上海标本公司); BF2000-15T 固相萃取装置(上海八方公司); CL200 多功能余氯/pH 值测定仪(上海三信公司)。

正己烷、乙腈(色谱纯, Burdick and Jackson 公司); 丙酮(重蒸处理,天津化学试剂厂); 铜粉、无水硫酸钠(天津科密欧化学试剂有限公司); 乙酸(江苏强盛功能化学股份有限公司); 乙酸铵(广州化学试剂厂); 阿维菌素、氨基阿维菌素苯甲基盐(Emamectin benzoate)(纯度均大于 95%,美国 Accustandard 公司); 伯/仲胺(PSA) 吸附剂(美国 Newburyport 公司); 石墨化碳黑(GCB) 吸附剂(美国 Phillipsburg 公司)。实验用水均为美国 Millipore 公司纯水机制造的高纯度 Milli-Q 水(放置时间不超过 24 h)。

1.2 沉积物的采集与前处理

1.2.1 沉积物的采集 表层沉积物采集自广州市郊水库及市区一条河涌,该河涌流经广州天河区的农业区、植物园、工业区和居民区等。在可涉水区域利用铁锹直接采集表层 5 cm 的沉积物,现场直接过筛(10 目,孔径 2 mm),充分混匀后,当天尽快运回实验室,并在 $-20、4 \text{ }^\circ\text{C}$ 避光保存,分别用于化学分析与毒性测试^[6]。

1.2.2 样品萃取与净化 沉积物样品萃取按 Li 等^[20]的方法进行。适量沉积物样品均匀搅拌后,真空冷冻干燥 72 h,研磨后称取约 5 g 样品至萃取瓶中,加入 2 g 铜粉,使用 100 mL 正己烷-丙酮(1:1) 混合溶液超声微波协同萃取 6 min,超声与微波功率分别设为 50、100 W。萃取结束后,另用 50 mL 溶液重复萃取 1 次。2 次萃取液过滤合并,氮吹浓缩,最后将样品溶解在 1 mL 正己烷中。

自行填装的固相萃取柱用于萃取液净化,萃取柱从下向上依次分层干式填充 300 mg PSA、300 mg

GCB 和 1 g 无水硫酸钠。其中, PSA 具有正相吸附及离子交换功能, 可有效去除萃取基质中脂肪酸和有机酸等干扰物^[21-22]; 另一方面, 具有正六元环结构碳表面的 GCB 对萃取基质中色素和甾酮的去除比较理想^[22]; 而无水硫酸钠则用于除去萃取物中的残留水。阿维菌素用 10 mL 的正己烷-丙酮混合淋洗液(1:1, 体积比)洗脱, 氮吹浓缩吹干, 加入 0.5 mL 流动相缓冲液-乙腈(1:9)混合溶剂和 50 ng 内标物, 0.22 μm 有机滤膜过滤后进行仪器分析。

1.3 色谱与质谱条件

色谱柱: Thermo-C₁₈(50 mm × 2.1 mm, 1.9 μm); 柱温: 50 °C; 流动相: 乙腈-缓冲液-水(75:10:15)混合溶液, 其中缓冲液为 pH 4.0 的乙酸-乙酸铵混合液; 流速: 200 μL/min。电离方式: 大气压化学电离(负离子扫描, APCI(-)); 采集方式: 多反应监测模式(MRM); 扫描时间: 1 s; 监测离子对见表 1。

表 1 分析物的监测离子及其对应质谱参数

Table 1 Qualitative and quantitative ions of the analytes and the corresponding mass spectrometric parameters

Analyte	MRM parent/product ions (<i>m/z</i>)	Collision energy(eV)	Declustering voltage(V)	Discharge current(μA)
Abamectin(阿维菌素)	871.5/565.5 [*] , 871.5/789.5	24	0	60.0
Emamectin benzoate(甲氨基阿维菌素苯甲基盐)	884.5/848.5 [*] , 884.5/866.5	22	0	85.0

* quantitative ion

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的优化

电喷雾电离(ESI)和 APCI 两种离子源均被用于阿维菌素的 HPLC-MS/MS 分析。文献[13, 23-24]显示, 当采用 ESI 的正离子扫描模式进行分析时, 阿维菌素类农药的母离子更倾向于以 [M + Na]⁺ 离子形式进行检测, 但如果萃取基质中钠含量较低或萃取方法导致萃取液中仅含有痕量的钠离子, 以 [M + Na]⁺ 离子形式检测常出现线性关系不理想的情况^[23-24]。为克服此不足, Turnipseed 等^[25]建议采用 APCI 的负离子模式检测其母离子 [M - H]⁻, 该研究显示 APCI 对阿维菌素的检测具有较好的线性关系。本研究根据阿维菌素极性较弱的性质, 通过有机溶剂从沉积物中提取阿维菌素, 萃取液中的钠离子浓度较低, 因此为了取得良好线性关系, 选择 APCI 负离子模式。在该模式下, 利用直接注射进样选择定性定量离子, 并以 MRM 扫描方式, 通过化合物定量离子的响应值对相应质谱参数进行优化(表 1)。

在确定的色谱条件下, 进一步优化了气化和毛细管温度以及碰撞压。由于超高效色谱柱的快速分离, 阿维菌素和内标的保留时间分别为 1.29、2.03 min, 相差较小(0.74 min), 小于质谱温度变化所需时间, 故在条件优化中采取“以目标化合物为主, 兼顾内标物”原则。最终优化的气化和毛细管温度分别为 300、150 °C, 碰撞压选择 1.1 mTorr。

2.2 基质效应的校正

为提高该方法定量分析沉积物中阿维菌素的准确性, 本研究选择适合的内标物并配制基质加标曲线, 以降低基质效应引起的分析偏差。因为缺乏同位素取代的阿维菌素^[18], 本实验选取与阿维菌素化学结构相似的甲氨基阿维菌素苯甲基盐作为 HPLC-MS/MS 内标物。经过内标校正, 方法在 1.6~400 μg/L 范围内的线性相关系数(*r*²)从 0.971 4 提高至 0.999 3, 显著增加了分析准确度。尽管环境中可能存在甲氨基阿维菌素苯甲基盐, 但对加入 20 ng/g(干重), LOQ 为 0.43 ng/g(干重)的甲氨基阿维菌素苯甲基盐的沉积物的分析(*n* = 5), 本实验所选样品前处理方法完全无法从沉积物中将该物质萃取出, 故其可用作阿维菌素定量的内标物。

使用基质加标曲线进行定量分析是降低基质效应的另一种方法。本实验分别采用流动相缓冲液-乙腈混合溶液(1:9)和添加干净沉积物萃取的基质的溶液配制阿维菌素标准曲线, 并分别对加标浓度为 100 μg/L 的样品进行分析。结果表明, 单纯溶剂配制的校准曲线会使得阿维菌素浓度偏高(132%), 而采用基质加标校准曲线进行计算时, 分析误差显著性降低, 其分析准确率达到 98%。因此, 使用内标结合基质加标曲线进行定量校正, 可显著降低基质效应引起的定量误差。

2.3 方法的精密度与灵敏度

由于超高效液相色谱柱的使用,阿维菌素和甲氨基阿维菌素苯甲基盐在 3 min 内可得到良好分离(图 1)。相比于 Li 等^[6]采用 HPLC/FLD 法需 25 min 的总分析时间,本方法大幅度提高了样品的分析效率。

通过重复 3 次对 9 个不同浓度(0.3~78 ng/g 干重)基质加标样品进行分析,计算仪器分析的相对标准偏差(RSD)。结果显示测试样品的 RSD 为 2.2%~16.2%。此外,在沉积物样品前处理方法使用的取样量和定容体积的条件下,通过加标样品探讨方法灵敏度,分别以信噪比(S/N)为 3 和 10 计算方法的检出限(LOD)和定量下限(LOQ)。结果得到该方法的 RSD 值均小于 20%,LOD 为 0.18 ng/g(干重),LOQ 为 0.43 ng/g(干重),方法显示了较好的精密度及较高的灵敏度,能满足沉积物中痕量农药残留分析的要求。

2.4 野外样品的分析

利用新建立的分析方法分析了 Li 等^[6]从广州河涌采集的 9 个野外样品,包括 S1、S2、S4、S5、S6、S7、S8、S10 和 S16(采样点见图 2)。针对同批样品,两次样品的分析(Li 等^[6]与本实验)采用了相同的沉积物前处理方法,但在仪器检测方面,文献[6]用 300 μ L 的三氟乙酸酐-乙腈(1:2)和 200 μ L 的 1-甲基咪唑-乙腈(1:1)对样品进行衍生化处理,HPLC/FLD 进行检测。本文采用所建立的 HPLC-MS/MS 法直接进样分析阿维菌素。两种方法的分析结果见表 2。

如表 2 所示,经 HPLC-MS/MS 法检测,9 个沉积物均检出阿维菌素残留,其浓度范围为 0.3~50.3 ng/g(干重)。该数据与 HPLC/FLD 的分析结果^[6]非常接近。除 S8 样品外,两种分析方法所得浓度的差值均在 20% 以内。而对样品 S8,两种方法的差别为 28%,也属于合理范围,因为两次分析沉积物样品的前处理是分别进行,偏差可能在萃取和净化过程产生。另外,由于受方法灵敏度的限制,HPLC/FLD 未能在 S16 中检出阿维菌素^[6],而 HPLC-MS/MS 在该沉积物检出 0.3 ng/g(干重)的阿维菌素。这表明 HPLC-MS/MS 对沉积物中低浓度农药残留的检测更具优越性。

表 2 HPLC-MS/MS 和衍生化 HPLC/FLD 测定广州市区河涌沉积物中阿维菌素残留含量

Table 2 Concentration of abamectin in sediment from an urban stream in Guangzhou analyzed by HPLC-MS/MS and HPLC/FLD after derivatization

Site	Concentration (ng/g dry weight)								
	S1	S2	S4	S5	S6	S7	S8	S10	S16
HPLC-MS/MS	19.6	12.3	6.1	50.2	30.6	15.6	50.3	1.4	0.3
HPLC/FLD ^[6]	16.6	11.4	6.8	45.5	30.3	17.3	39.3	1.8	-*

* no detected

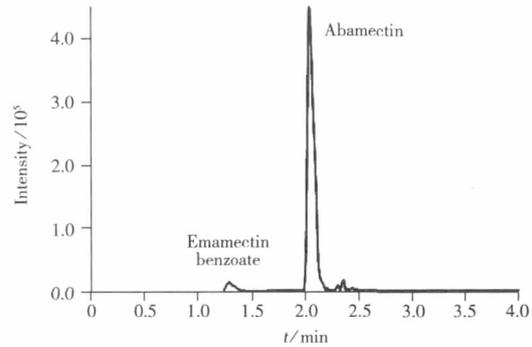


图 1 阿维菌素和内标(甲氨基阿维菌素苯甲基盐)标准品溶液(200 μ g/L)的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of abamectin and its internal standard(emamectin benzoate) (200 μ g/L)

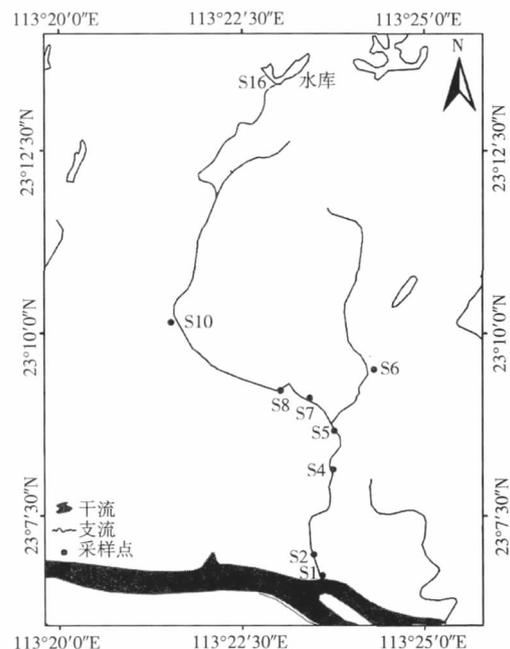


图 2 广州市区河涌表层沉积物的采样点分布图

Fig. 2 Map of sediment sampling sites in an urban stream in Guangzhou

此外, HPLC/FLD 检测前需对样品衍生化, 而野外样品中阿维菌素浓度不确定, 若萃取液中阿维菌素浓度过高, 可能导致衍生化不完全, 或衍生化产物浓度超出标准曲线范围。由于较难进行二次衍生化, 最终可能导致无法准确定量阿维菌素的浓度。而 HPLC-MS/MS 法无需衍生化处理, 不仅可避免衍生化过程的误差, 也易于通过稀释手段使高浓度样品落入标准曲线范围内进行检测, 保证定量的准确性。由此可见, 相对于 HPLC/FLD, HPLC-MS/MS 法也更利于高残留野外样品的分析。

另外, 荧光衍生化过程对样品的净化与分析操作要求相当严格, 如微量水分和光的存在可能导致衍生化失败, 因此实验必须避光, 且处于完全无水状态。这也使无衍生化, 可直接进样分析的 HPLC-MS/MS 法更具优势。

2.5 阿维菌素的毒性贡献

前期实验测定了广州河涌沉积物对摇蚊幼虫的毒性^[6], 本文利用 HPLC-MS/MS 所测得的沉积物浓度估算毒性单位(TU), 分析了阿维菌素在沉积物毒性中的贡献。TU 的计算如公式 1 所示。其中, LC50 值为 0.18 $\mu\text{g/g}$ 有机碳^[4]。

$$\text{毒性单位 (TU)} = \frac{\text{沉积物中目标污染物的有机碳标准化浓度}}{\text{摇蚊幼虫的半致死浓度}} \quad (1)$$

图 3 比较了河涌沉积物中阿维菌素浓度估算 TU 值与沉积物的生物测试所得 TU 值^[6]。由图 3 可见, 化学分析估算阿维菌素 TU 和生物测试 TU 间存在良好的线性关系(生物测试 TU = 1.43 阿维菌素 TU + 3.12, $r^2 = 0.58$), 说明这些沉积物中阿维菌素与摇蚊幼虫的毒性密切相关, 而阿维菌素残留成为广州市河涌沉积物对摇蚊幼虫毒性的主要贡献者之一。这与前期的研究结果一致^[5-6], 即包括阿维菌素在内的几类目前仍在使用的农药对珠三角地区沉积物中的底栖动物具有高毒性。值得关注的是, 由于阿维菌素对摇蚊幼虫具有高毒性, 而沉积物 S16 的有机碳含量较低(0.6%), 其中阿维菌素残留尽管浓度很低, 但其估算 TU 达到 0.25。HPLC-MS/MS 检测灵敏度的提高, 使得沉积物 S16 中阿维菌素的定量分析成为可能, 从而为毒性风险评价提供了更可靠的数据。

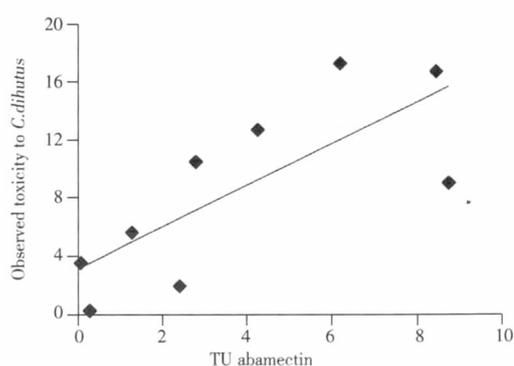


图 3 广州河涌沉积物中阿维菌素估算毒性单位(TU)与生物测试得到 TU 的关系

Fig. 3 Relationship between TU abamectin calculated from concentrations of abamectin measured by HPLC-MS/MS and the observed TU to *C. dilutus* from the bioassays

3 结 论

本文采用氨基阿维菌素苯甲基盐为内标物, 结合基质加标曲线的校正降低了基质效应, 建立了 HPLC-MS/MS 法检测阿维菌素的方法。结果表明, 本方法在 1.6~400 $\mu\text{g/L}$ 范围内具有良好的线性关系($r^2 = 0.9993$), 沉积物中阿维菌素的检出限为 0.18 ng/g (干重), RSD 小于 20%, 分析时间在 3 min 内。对野外采集的广州市河涌沉积物样品的分析显示, 该法与衍生化后 HPLC/FLD^[6]对多数样品分析结果相当, 但灵敏度更高, 且对低浓度污染物的分析更具优势。此外, 由于本法无需衍生化处理, 分析更简便、快速, 且在一定程度上可减少衍生化造成的误差, 提高分析准确度, 有望成为复杂环境介质中阿维菌素残留的快速灵敏分析方法, 并为进一步研究这类农药的环境行为和毒性风险提供有效的技术手段。

参考文献:

- [1] Nie K, Zeng Z L, Yu P N, Shang J L. *Journal of Sichuan Institute of Animal Husbandry and Veterinary Medicine*(聂奎, 曾中良, 余鹏南, 尚吉林. 四川畜牧兽医学报), 2000, 14(2): 42-47.
- [2] McKellar Q A, Benchaoui H A. *J. Veter. Pharmacol. Ther.*, 1996, 19(6): 331-351.
- [3] Ding Y P, Weston B P, Jing Y, Rotherth A K, Lydy M J. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2011, 61(1): 83-92.
- [4] Whittle B. *Communities in Peril: Asian regional Report on Community Monitoring of Highly Hazardous Pesticide Use*. Pesticide Action Network Asia and the Pacific Penang, Malaysia, 2010.

- [5] Mehler W T , Li H , Lydy M J , You J. *Environ. Sci. Technol.* , **2011** , 45(5) : 1812 – 1819.
- [6] Li H , Sun B , Lydy M J , You J. *Environ. Toxicol. Chem.* , **2013** , 32(5) : 1040 – 1047.
- [7] Degroot J M , De Bukanski B W , Srebrnik S. *J. Liq. Chromatogr.* , **1994** , 17(6) : 1419 – 1426.
- [8] Valenzuela A I , Popa D S , Redondo M J , Manes J. *J. Chromatogr. A* , **2001** , 918(1) : 59 – 65.
- [9] Liu H , Zhang Y , Liu L , Li Q , Shao J , Zou Y. *J. Fluoresc.* , **2011** , 21(2) : 825 – 829.
- [10] Jiang H , Zhou D , Li H , Xu F , Li C , Shen J , Li X , Ding S. *Chromatographia* , **2008** , 68(3/4) : 259 – 262.
- [11] Borges J H , Lidia M R , Hernández – Suárez E M , Carnero A , Rodríguez – Delgado M Á. *Chromatographia* , **2008** , 67(1/2) : 69 – 75.
- [12] Whelana M , Kinsella B , Furey A , Moloney M , Cantwella H , Lehotay S J , Danaher M. *J. Chromatogr. A* , **2010** , 1217(2) : 4612 – 4622.
- [13] Valenzuela A I , Redondo M J , Pico Y , Font G. *J. Chromatogr. A* , **2000** , 871(1/2) : 57 – 65.
- [14] Coleman H M , Trinh T , Le – Minh N , Klein M , Roser D J , Tucker R W , Stuetz R W , Peters G , Khan S. *J. Environ. Pollut.* , **2013** , 174: 265 – 272.
- [15] Tao Y , Yu G , Chen D , Pan Y , Liu Z , Wei H , Peng D , Huang L , Wang Y , Yuan Z. *J. Chromatogr. B* , **2012** , 897: 64 – 71.
- [16] Xu J , Chen J , Ye H Y , Wang L , Sun L H , Lai Z F. *J. Instrum. Anal.* (徐娟, 陈捷, 叶弘毅, 王岚, 孙灵慧, 赖子峰. 分析测试学报) , **2011** , 30(9) : 990 – 995.
- [17] Zhao X H , Cao Z Y , Mou R X , Xu P , Chen M X. *J. Instrum. Anal.* (赵肖华, 曹赵云, 牟仁祥, 许萍, 陈铭学. 分析测试学报) , **2012** , 31(10) : 1266 – 1271.
- [18] Krogh K A , Björklund E , Loeffler D , Fink G , Halling – Sørensen B , Ternes T A. *J. Chromatogr. A* , **2008** , 211(1/2) : 60 – 69.
- [19] Löffler D , Ternes T A. *J. Chromatogr. A* , **2003** , 1021(1/2) : 133 – 144.
- [20] Li H , Wei Y , You J , Lydy M J. *Talanta* , **2010** , 83(1) : 171 – 177.
- [21] Li L , Li W , Ge J , Wu Y , Jiang S , Liu F. *J. Sep. Sci.* , **2008** , 31(20) : 3588 – 3594.
- [22] You J , Weston D P , Lydy M J. *Synthetic Pyrethroids*. 1st ed. USA: American Chemical Society , **2008**: 83 – 113.
- [23] Stout S J , Wickremesinhe E , Dacunha A R , Khunachak A. *J. AOAC Int.* , **2000** , 83(6) : 1446 – 1450.
- [24] Wu Z , Li J , Zhu L , Luo H , Xu X. *J. Chromatogr. B* , **2000** , 755(1/2) : 361 – 366.
- [25] Turnipseed S B , Robal J E , Rupp H S , Gonzales S A , Pfenning A P , Hurlbut J A. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* , **1999** , 13(6) : 493 – 499.