

增强型脂质去除固相萃取净化-超高效液相色谱-串联质谱法 测定贝类中 42 种除草剂残留

朱富强¹, 郭宇鹏¹, 潘 军¹, 韩岩君¹, 吴 涛^{2*}

(¹滨州市检验检测中心 山东滨州 256600)

²滨州学院生物与环境工程学院 山东省黄河三角洲野生植物资源开发利用工程技术研究中心 山东滨州 256600)

摘要 为建立一种基于增强型脂质去除(Captiva EMR-Lipid)固相萃取技术的贝类中 42 种三嗪类、酰胺类及磺酰胺类除草剂残留的超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)同时快速分析方法,对贝类样品的提取与净化方式、色谱与质谱分析条件等进行优化。以乙腈为提取溶剂,以增强型脂质去除固相萃取净化,目标化合物经 Shim-pack GIST C₁₈-AQ(100 mm×2.1 mm, 1.9 μm)色谱柱分离、梯度洗脱。使用电喷雾正离子模式,以多反应监测(MRM)模式采集。结果表明,在 0.2~20 μg/L 线性范围,42 种目标化合物的线性相关系数(R^2)均大于 0.992,方法检出限及定量限分别为 0.2~0.4 μg/kg 和 0.5~1.0 μg/kg,平均回收率为 61.0%~110.3%,相对标准偏差为 0.1%~17.4%。利用该方法对 23 批次实际样品进行分析测定,共检出 5 种除草剂。该方法简便高效,具有较好的准确度和灵敏度,适用于贝类中 42 种除草剂多残留测定。

关键词 超高效液相色谱-串联质谱法; 增强型脂质去除固相萃取; 除草剂; 贝类

文章编号 1009-7848(2023)01-0373-11 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.01.036

除草剂对于农产品的增产、增收发挥着重要作用。然而,不合理施用和滥用除草剂,易使其通过渗透或地表径流进入河口和浅海生态系统,造成近岸海域除草剂残留污染^[1]。近年来,我国近岸海域表层海水中屡次检出除草剂残留^[2-3],有研究表明,某些三嗪类及酰胺类除草剂在海水中相比于河水中更难降解^[4-5],贝类主要栖息于近岸海域及潮间带,生长位置较为固定,极易富集农药残留等污染物^[6-7],最终通过食物链转移至人体内,长期食用会对人类健康造成影响。建立贝类中多种除草剂残留的检测方法,对于准确评估贝类的食用安全风险,保障人体健康具有重要意义。

目前,贝类中农药残留的检测方法主要有液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)^[8]、气相色谱法(GC)^[9]、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[10]及气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)^[11]等,其中,LC-MS/MS 具有灵敏度高,抗干扰能力强,重现性好,无需衍生等优点。贝类中蛋白质和脂肪含量丰富,基质复杂,对其进行测定前需进行净化处理。凝胶

渗透色谱法(GPC)^[12]、QuEChERS 法^[13]、固相萃取法(SPE)^[14]是常用的净化方法。GPC 法除脂效果好,而操作繁琐复杂,不适用于大批量样品检测。QuEChERS 净化法主要利用石墨化碳黑(GCB)、十八烷基硅烷键合硅胶(C18)及 N-丙基乙二胺(PSA)等对干扰组分实现高效快速净化,然而,对于理化性质各异的多组分农药,在净化过程中可能会导致部分农药损失,影响定量结果的准确性。传统的 SPE 处理方法操作复杂,影响结果稳定性和检验效率,不能满足高通量样品快速检测要求。

增强型脂质去除(Enhanced matrix removal, EMR-Lipid)是一种新型的高聚物吸附剂,可通过疏水相互作用和体积排阻作用的结合高效吸附脂类等杂质。增强型脂质去除(Captiva EMR-Lipid)固相萃取柱是在 EMR-Lipid 基础上升级而成,以固相萃取方式,可实现通过式一步净化,与传统的 SPE 法相比,无需活化、淋洗、洗脱等操作,更为高效快速。对于脂类含量较高的样品,增强型脂质去除固相萃取法具有良好的净化效果^[15-16],而该法用于水产品中除草剂等农药残留检测前处理的研究鲜见报道。本文采用增强型脂质去除固相萃取法净化样品,结合超高效液相色谱-串联质谱法,高效准确测定了贝类中 42 种除草剂残留。

收稿日期: 2022-01-27

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41877041);山东省高等学校青创科技支持计划(2020KJD005)

第一作者: 朱富强,男,硕士生

通信作者: 吴涛 E-mail: taowu@bzu.edu.cn

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

甲醇、乙腈(色谱纯),美国 Tedia 公司;甲酸(纯度>99%),美国 ACS 恩科化学;萃取盐包(内含 1.0 g 无水柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸二钠盐合物、4.0 g 无水硫酸镁、1.0 g 氯化钠)、Captiva EMR-Lipid 固相萃取柱(3 mL/300 mg)、EMR-Lipid 净化管、EMR-Lipid Polish 萃取管,美国 Agilent 公司;PSA、GCB,天津博纳艾杰尔科技有限公司。

标准样品:胺苯磺隆、环丙嘧磺隆质量浓度均为 100 $\mu\text{g/mL}$,BePure 公司;苯磺隆质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$,农业农村部环境保护科研监测所;其余 39 种标准样品质量浓度均为 100 $\mu\text{g/mL}$,天津阿尔塔科技有限公司。

贝类样品,本地批发市场及网购。

1.2 仪器与设备

ACQUITY UPLC I-Class 超高效液相色谱仪、Xevo TQ-XS 串联质谱仪,美国沃特世公司;Shim-pack GIST C₁₈-AQ 色谱柱(100 mm \times 2.1 mm, 1.9 μm),岛津(上海)实验器材有限公司;3-18K5 离心机,德国 SIGMA 公司;CP225D 电子分析天平,德国 Sartorius 公司;Milli-Q Advantage A10 超纯水仪,美国 Millipore 公司。

1.3 方法

1.3.1 标准溶液配制 各准确移取 42 种农药标准溶液 100 μL ,置于同一 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,得到混合标准储备液,质量浓度为 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 。临用前以空白基质提取液进行稀释。

1.3.2 样品前处理 提取:称取均质样品 5 g(精确至 0.01 g),置于 50 mL 聚丙烯离心管中,加入 3 mL 纯水,充分混合,涡旋振荡 1 min,加入 10.0 mL 乙腈,充分混合,涡旋振荡 5 min,再加入萃取盐包,充分混合,涡旋振荡 1 min 后,以 6 000 r/min 离心 5 min 后取上清液,待净化。

QuEChERS 净化^[17]:准确移取 1 mL 上清液,置于装有 50 mg PSA 和 20 mg GCB 的离心管中,涡旋振荡 1 min 后,以 6 000 r/min 离心 5 min,上清液经 0.22 μm 尼龙针头式过滤器过滤,待测。

EMR-Lipid 净化:准确移取 5 mL 上清液,提取液至 EMR-Lipid 净化管中(提前用 5 mL 纯水充分润湿活化),涡旋振荡 2 min,于 6 000 r/min 离

心 5 min,将上清液转移至 EMR-Polish 管中,剧烈振荡 1 min 进行盐析后以 6 000 r/min 离心 5 min,上清液经 0.22 μm 尼龙针头式过滤器过滤,待测。

Captiva EMR-Lipid 净化:准确移取 2.4 mL 上清液与 0.6 mL 纯水混合,通过 Captiva EMR-Lipid 固相萃取柱,重力作用下收集滤液,经 0.22 μm 尼龙针头式过滤器过滤,待测。

1.3.3 色谱条件 Shim-pack GIST C₁₈-AQ 色谱柱(100 mm \times 2.1 mm, 1.9 μm);流动相:0.1%甲酸溶液(A相)、乙腈(B相)。流速:0.3 mL/min,柱温:40 $^{\circ}\text{C}$,进样体积:2 μL 。梯度洗脱程序:0~1.5 min, 10% B;1.5~15.0 min, 10% B~95% B;15.0~17.5 min, 95% B;17.5~18.0 min, 95% B~10% B;18.0~20.0 min, 10% B。

1.3.4 质谱条件 离子源:电喷雾电离源(ESI);检测模式:多反应监测(MRM);扫描方式:正离子模式;毛细管电压:2.00 kV;离子源温度:150 $^{\circ}\text{C}$;脱溶剂气流量:1 000 L/h;脱溶剂气温度:500 $^{\circ}\text{C}$;碰撞气流速:0.15 mL/min;锥孔反吹气流量:150 L/h;锥孔电压:均为 10 V。42 种目标化合物的质谱分析参数及保留时间见表 1。

2 结果与分析

2.1 仪器条件的选择

2.1.1 质谱条件的选择 以流动注射方式,在电喷雾电离模式下,比较正负离子模式下的 42 种目标物标准溶液(100 ng/L)质谱信号,发现在正离子模式下的各目标物正离子信号普遍比负离子模式强,故选用正离子模式。分别对质量浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的各目标化合物单标准溶液进行一级质谱扫描,确定分子离子,然后以分子离子为母离子,进行二级质谱扫描,筛选碎片离子,选取响应值高、干扰少的 2 个子离子作为特征子离子,其中以响应值高的子离子作为定量离子。在多反应监测模式下,确定最优质谱参数,使各目标化合物质谱响应信号达到最佳。各目标化合物质谱参数见表 1。

2.1.2 色谱条件的选择 选择 Shim-pack GIST C₁₈-AQ 分析柱(100 mm \times 2.1 mm, 1.9 μm)进行色谱分离,由于酸性环境下有利于正离子电离,故以 0.1%甲酸水溶液为流动相 A 相,并考察甲醇、0.1%甲酸甲醇、乙腈、0.1%甲酸乙腈作为流动相 B

表 1 42 种目标化合物的质谱分析参数
Table 1 Mass spectrometry parameters of 42 analytes

| 分析物 | 类别 | 母离子 (m/z) | 子离子 (m/z) | 碰撞能量/eV | 保留时间/min |
|--------|------|---------------|---------------|---------|----------|
| 西玛津 | 三嗪类 | 202.0 | 131.9*, 124.0 | 18, 17 | 7.74 |
| 毒草胺 | 酰胺类 | 211.9 | 169.9*, 94.0 | 15, 27 | 9.49 |
| 敌草净 | 三嗪类 | 213.9 | 172.0*, 81.9 | 17, 26 | 6.77 |
| 西草净 | 三嗪类 | 214.0 | 96.0*, 124.0 | 20, 19 | 6.80 |
| 嗪草酮 | 三嗪类 | 215.0 | 187.0*, 171.0 | 16, 19 | 7.92 |
| 阿特拉津 | 三嗪类 | 215.9 | 173.9*, 103.9 | 17, 27 | 8.95 |
| 敌稗 | 酰胺类 | 217.9 | 161.9*, 126.9 | 14, 22 | 9.95 |
| 扑灭通 | 三嗪类 | 226.0 | 184.0*, 141.9 | 19, 21 | 6.82 |
| 特丁通 | 三嗪类 | 226.0 | 170.0*, 142.0 | 18, 23 | 6.91 |
| 环丙津 | 三嗪类 | 227.9 | 107.9*, 185.9 | 22, 17 | 8.96 |
| 莠灭净 | 三嗪类 | 228.0 | 186.0*, 96.0 | 17, 22 | 7.94 |
| 特丁津 | 三嗪类 | 230.1 | 174.1*, 103.9 | 16, 25 | 10.30 |
| 扑灭津 | 三嗪类 | 230.2 | 145.9*, 188.0 | 23, 16 | 10.02 |
| 牧草胺 | 酰胺类 | 234.0 | 192.0*, 91.0 | 15, 16 | 11.40 |
| 氟草津 | 三嗪类 | 241.0 | 214.0*, 96.0 | 16, 22 | 7.85 |
| 扑草净 | 三嗪类 | 242.0 | 157.9*, 200.0 | 22, 17 | 9.09 |
| 异丙净 | 三嗪类 | 256.0 | 172.0*, 143.9 | 21, 25 | 10.04 |
| 戊草丹 | 酰胺类 | 266.0 | 91.0*, 71.0 | 20, 12 | 13.69 |
| 灭锈胺 | 酰胺类 | 270.0 | 238.0*, 162.0 | 12, 20 | 11.27 |
| 甲草胺 | 酰胺类 | 270.0 | 228.0*, 119.0 | 15, 21 | 11.46 |
| 乙草胺 | 酰胺类 | 270.1 | 148.0*, 132.9 | 18, 28 | 11.49 |
| 敌草胺 | 酰胺类 | 272.0 | 129.0*, 171.0 | 16, 16 | 11.07 |
| 二甲吩草胺 | 酰胺类 | 275.9 | 243.9*, 168.0 | 12, 24 | 10.48 |
| 异丙甲草胺 | 酰胺类 | 284.0 | 252.0*, 176.0 | 14, 24 | 11.43 |
| 苯噻草胺 | 酰胺类 | 299.0 | 147.9*, 120.0 | 14, 22 | 10.85 |
| 氟酰胺 | 酰胺类 | 324.0 | 261.9*, 282.0 | 19, 12 | 11.37 |
| 氟噻草胺 | 酰胺类 | 363.9 | 194.0*, 152.0 | 10, 15 | 11.46 |
| 甲磺隆 | 磺酰胺类 | 382.0 | 167.0*, 134.9 | 14, 32 | 8.16 |
| 甲基噻吩磺隆 | 磺酰胺类 | 388.0 | 167.1*, 205.0 | 15, 24 | 7.90 |
| 苯磺隆 | 磺酰胺类 | 396.0 | 155.1*, 181.1 | 14, 20 | 9.73 |
| 胺苯磺隆 | 磺酰胺类 | 397.2 | 196.1*, 168.0 | 16, 25 | 6.83 |
| 乙氧嘧磺隆 | 磺酰胺类 | 399.1 | 261.0*, 218.0 | 15, 25 | 10.55 |
| 嘧啶磺隆 | 磺酰胺类 | 408.1 | 182.2*, 139.1 | 20, 46 | 9.60 |
| 苄嘧磺隆 | 磺酰胺类 | 411.0 | 149.1*, 182.1 | 22, 22 | 9.53 |
| 咪唑磺隆 | 磺酰胺类 | 413.0 | 153.0*, 156.1 | 11, 20 | 9.73 |
| 醚磺隆 | 磺酰胺类 | 414.1 | 183.1*, 157.1 | 17, 22 | 8.14 |
| 氯嘧磺隆 | 磺酰胺类 | 415.0 | 186.0*, 83.0 | 18, 42 | 10.58 |
| 吡嘧磺隆 | 磺酰胺类 | 415.0 | 182.1*, 139.0 | 20, 40 | 10.35 |
| 环丙嘧磺隆 | 磺酰胺类 | 422.1 | 261.0*, 218.0 | 20, 20 | 11.11 |
| 玉嘧磺隆 | 磺酰胺类 | 432.0 | 182.2*, 325.1 | 26, 14 | 8.48 |
| 三氟啶磺隆 | 磺酰胺类 | 438.0 | 139.0*, 182.0 | 40, 25 | 8.86 |
| 磺酰磺隆 | 磺酰胺类 | 471.0 | 211.1*, 218.0 | 12, 26 | 9.34 |

注:*. 定量离子。

相时,对质谱信号及分离的影响。结果发现,采用甲醇时,42种目标化合物峰响应值整体较低,且特丁通峰型分叉;采用0.1%甲酸甲醇时,峰响应值略有提高,特丁通峰型正常。采用乙腈时,与甲醇及0.1%甲酸甲醇相比,峰保留时间略有提前,而峰响应值更高,各目标化合物峰型尖锐;采用0.1%甲酸乙腈时,峰响应值、峰保留时间及峰型较乙腈差别较小,故最终采用0.1%甲酸水溶液-乙腈作为流动相。图1为空白菲律宾蛤仔基质溶液中加标42种目标化合物的总离子流色谱图。

2.2 前处理条件的选择

乙腈是农药残留分析中常用提取液^[18-19],对于动物源性样品的提取,相比较丙酮、正己烷等提取液,乙腈具有良好的沉降蛋白效果,且萃取出的脂类杂质较少^[20],并有利于后续样品净化。在空白菲律宾蛤仔中添加质量浓度为 $5\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 的目标化合物,考察乙腈、0.1%乙酸乙腈、1%乙酸乙腈的提取效率,结果表明,采用乙腈、0.1%乙酸乙腈及1%乙酸乙腈时,提取效率差异较小,均可满足要求,综合考虑成本及环保,选用乙腈作为提取溶剂。

贝类等动物源性样品中含有大量脂肪及磷脂类、蛋白质等干扰基质,会对检测结果及仪器性能带来影响,需要对样品提取液进行净化。在空白菲律宾蛤仔基质样品加标量为 $5\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 时,考察了QuEChERS、EMR-Lipid分散固相萃取、Captiva EMR-Lipid固相萃取3种净化方式的效果,结果表明,按照文献^[17]所报道的QuEChERS法,采用PSA及GCB作为净化材料,所得净化液澄清透明(见图2),这是因为GCB对色素具有良好的吸附效果,然而15种磺酰胺类除草剂平均回收率小于20%(见图3),主要原因可能是由于PSA含碱性基团,磺酰胺类除草剂显弱酸性,两者发生吸附^[21],导致回收率降低。采用EMR-Lipid分散固相萃取、Captiva EMR-Lipid固相萃取净化时,效果比较理想,42种目标化合物平均回收率均在90%~110%之间,见图3。与EMR-Lipid净化方法相比,因Captiva EMR-Lipid净化方法更为便捷高效,且通过对比净化后所得样品,发现经Captiva EMR-Lipid净化,样品溶液更为澄清透明(见图2),故选用Captiva EMR-Lipid固相萃取净化方式。

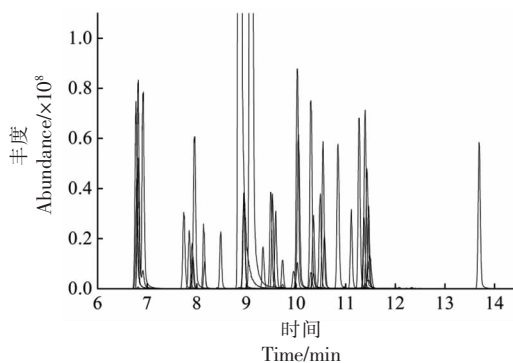
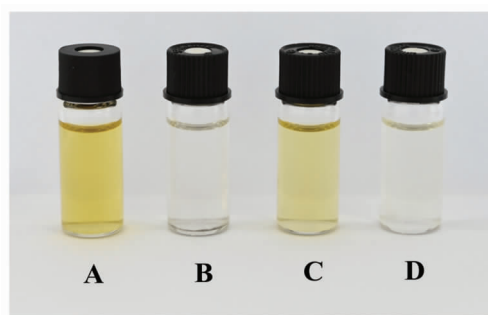


图1 菲律宾蛤仔样品中添加42种目标化合物(添加水平为 $5\ \mu\text{g}/\text{kg}$)的总离子流色谱图
Fig.1 Total ion current chromatograms of the 42 analytes in *Ruditapes philippinarum* sample ($5\ \mu\text{g}/\text{kg}$ for each analyte)



注:A. 未净化;B. QuEChERS净化;C. EMR-Lipid净化;D. Captiva EMR-Lipid净化。

图2 经不同净化方式处理后菲律宾蛤仔提取液照片
Fig.2 Graphs of the *Ruditapes philippinarum* extracts cleaned up by different purification methods

2.3 进样体积的选择

净化后所得滤液的溶剂为80%乙腈,其洗脱强度强于初始流动相的洗脱强度,易导致溶剂效应,致使柱效降低,峰型变差。稀释样品或减少进样量可降低溶剂效应的影响,为简化操作步骤,避免稀释对方法检出限的影响,本文采用减小进样量的方法降低溶剂效应的影响,经试验发现,当进样量为 $5\ \mu\text{L}$ 时,50%以上目标化合物峰型较差,当进样量为 $2\ \mu\text{L}$ 时,各目标化合物峰型均正常,故最终将进样量确定为 $2\ \mu\text{L}$ 。

2.4 基质效应的考察

在电喷雾电离模式下,基质成分和目标化合物在离子化时,会相互竞争,产生基质效应。基质

效应会对定性、定量结果造成影响。基质效应计算公式为:基质效应(ME)=(空白基质配制校准曲线斜率/空白溶剂配制校准曲线斜率-1)×100%^[22]。当|ME|<20%时,表明为弱基质效应;当 20% ≤ |ME| ≤ 50%时,表明为中等程度基质效应;当|ME|>50%时,表明为强基质效应。考察了目标化合物在菲律宾蛤仔中的基质效应,结果见图 4。结果表明,未净化时有 5 种目标化合物为强基质效应,占比 11.9%,14 种目标化合物为中等程度基

质效应,占比 33.3%;经 Captiva EMR-Lipid 净化后,仅有 5 种目标化合物(苯噻酰草胺、胺苯磺隆、醚磺隆、玉嘧磺隆、磺酰磺隆)表现为中等程度基质效应(占比 11.9%),其余 37 种目标化合物均表现为弱基质效应,这表明 Captiva EMR-Lipid 净化效果显著,有效降低了基质影响。本文采用空白基质匹配外标校正进行定量分析,可进一步降低基质效应影响。

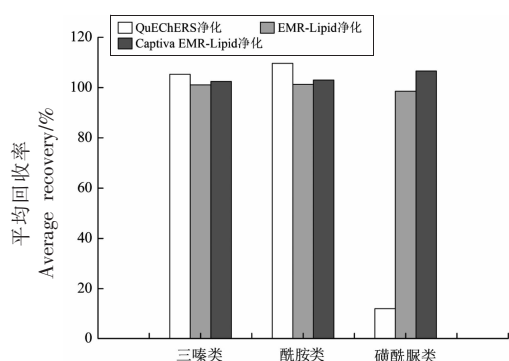


图 3 3 种净化方法的回收率比较
Fig.3 Comparison among recoveries of 3 purification methods

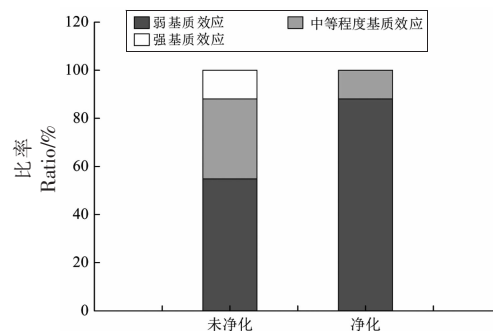


图 4 菲律宾蛤仔基质溶液中目标化合物的基质效应强度等级分布比率
Fig.4 Ratio distribution of different matrix effect strength levels of analytes in the matrix of *Ruditapes philippinarum*

2.5 线性关系、检出限及定量限

以空白菲律宾蛤仔样品提取溶液配制 42 种目标化合物系列标准溶液,采用所建立的方法进行测定,以定量离子峰面积(Y)对应质量浓度(X)进行线性回归。以信噪比 S/N=3 确定方法的检出

限,以 S/N=10 确定方法的定量限。结果见表 2,在 0.2~20 μg/L 范围内,42 种目标化合物线性关系良好,相关系数(R²)均大于 0.992。42 种目标化合物的方法检出限为 0.2~0.4 μg/kg,方法定量限为 0.5~1.0 μg/kg。

表 2 42 种目标化合物在空白菲律宾蛤仔基质中线性关系、方法检出限、定量限
Table 2 Correlation equations, limits of detection (LODs) and limits of quantification (LOQs) of 42 analytes in the matrix of *Ruditapes philippinarum*

| 分析物 | 线性回归方程 | 相关系数(R ²) | 线性范围/ μg·L ⁻¹ | 检出限/ μg·kg ⁻¹ | 定量限/ μg·kg ⁻¹ |
|------|-------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 西玛津 | Y=146391X+9701.48 | 0.997 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 毒草胺 | Y=257515X+21126.6 | 0.997 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 敌草净 | Y=491279X+18629.5 | 0.998 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 西草净 | Y=133331X+9159.03 | 0.998 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 噻草酮 | Y=112505X+8412.09 | 0.999 | 0.2~20 | 0.4 | 1.0 |
| 阿特拉津 | Y=274306X+46154 | 0.998 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 敌稗 | Y=41104X+508.428 | 0.998 | 0.2~20 | 0.4 | 1.0 |

(续表 2)

| 分析物 | 线性回归方程 | 相关系数(R^2) | 线性范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | 检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ | 定量限/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ |
|--------|----------------------|---------------|--|--|--|
| 扑灭通 | $Y=334490X+5362.04$ | 0.999 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 特丁通 | $Y=667889X+34803.7$ | 0.998 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 环丙津 | $Y=261270X+16377.4$ | 0.996 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 莠灭净 | $Y=511417X+22031.2$ | 0.999 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 特丁津 | $Y=687682X+70826$ | 0.997 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 扑灭津 | $Y=481517X+30084.7$ | 0.998 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 牧草胺 | $Y=631944X+28535.1$ | 0.998 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 氟草津 | $Y=167721X+6401.28$ | 0.998 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 扑草净 | $Y=4410920X+1089920$ | 0.992 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 异丙净 | $Y=235721X+9100.98$ | 0.998 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 戊草丹 | $Y=398168X+18317.4$ | 0.998 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 灭锈胺 | $Y=237315X+19154.6$ | 0.997 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 甲草胺 | $Y=50206X+2032.54$ | 0.999 | 0.2~20 | 0.4 | 1.0 |
| 乙草胺 | $Y=147207X+8064.13$ | 0.998 | 0.2~20 | 0.4 | 1.0 |
| 敌草胺 | $Y=206076X+9077.15$ | 0.997 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 二甲吩草胺 | $Y=244128X+11705.7$ | 0.998 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 异丙甲草胺 | $Y=346047X+18671.3$ | 0.998 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 苯噻酰草胺 | $Y=350077X+28203.8$ | 0.997 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 氟酰胺 | $Y=164192X+4793.48$ | 0.998 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 氟噻草胺 | $Y=147923X+7642.92$ | 0.998 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 甲磺隆 | $Y=71115.8X+11790.3$ | 0.995 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 甲基噻吩磺隆 | $Y=128451X+13960.3$ | 0.998 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 苯磺隆 | $Y=13156.2X+1689.57$ | 0.999 | 0.2~20 | 0.4 | 1.0 |
| 胺苯磺隆 | $Y=3485.77X+200.321$ | 0.998 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 乙氧嘧磺隆 | $Y=294626X+27326.7$ | 0.997 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 嘧啶磺隆 | $Y=194312X+24961.8$ | 0.995 | 0.2~20 | 0.4 | 1.0 |
| 苄嘧磺隆 | $Y=207369X+29406.7$ | 0.993 | 0.2~20 | 0.4 | 1.0 |
| 咪唑磺隆 | $Y=60147X+3234.87$ | 0.997 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 醚磺隆 | $Y=172445X+28476.9$ | 0.995 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 氯嘧磺隆 | $Y=138379X+11789.6$ | 0.998 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 吡嘧磺隆 | $Y=208002X+8814$ | 0.997 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 环丙嘧磺隆 | $Y=175338X+22119.1$ | 0.997 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 玉嘧磺隆 | $Y=116754X+16556.6$ | 0.996 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 三氟啶磺隆 | $Y=3033560X+1418120$ | 0.993 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |
| 磺酰磺隆 | $Y=104969X+9137.2$ | 0.998 | 0.2~20 | 0.2 | 0.5 |

2.6 回收率与精密度

应用所建立的方法,以空白菲律宾蛤仔样品为验证基质,分别添加 1 倍 LOQ、2 倍 LOQ、10 倍 LOQ 的目标化合物混合标准溶液,每个加标水平重复 6 次,计算加标回收率及相对标准偏差。回收

率及相对标准偏差结果见表 3,42 种目标化合物在实际空白菲律宾蛤仔样品中的 3 个加标水平的平均回收率为 61.0%~110.3%,相对标准偏差为 0.1%~17.4%。

表 3 42 种目标化合物在空白菲律宾蛤仔基质中标回收率及相对标准偏差

Table 3 Average spiked recoveries, and relative standard deviations (RSDs) of 42 analytes in the matrix of *Ruditapes philippinarum*

| 分析物 | 添加量/ μg·kg ⁻¹ | 平均回收率/ % | 相对标准偏 差/1% | 分析物 | 添加量/ μg·kg ⁻¹ | 平均回收率/ % | 相对标准偏 差/1% |
|------|-----------------------------|-------------|---------------|--------|-----------------------------|-------------|---------------|
| 西玛津 | 0.5 | 77.8 | 6.6 | 敌草胺 | 0.5 | 82.8 | 5.6 |
| | 1.0 | 88.2 | 0.7 | | 1.0 | 89.8 | 3.3 |
| | 5.0 | 101.8 | 0.8 | | 5.0 | 104.5 | 0.5 |
| 毒草胺 | 0.5 | 66.3 | 9.2 | 二甲吩草胺 | 0.5 | 80.2 | 2.5 |
| | 1.0 | 82.9 | 2.6 | | 1.0 | 88.7 | 4.5 |
| | 5.0 | 100.9 | 4.7 | | 5.0 | 98.8 | 2.0 |
| 敌草净 | 0.5 | 81.0 | 7.1 | 异丙甲草胺 | 0.5 | 76.0 | 3.0 |
| | 1.0 | 90.3 | 3.7 | | 1.0 | 83.9 | 4.0 |
| | 5.0 | 100.8 | 1.4 | | 5.0 | 94.1 | 0.4 |
| 西草净 | 0.5 | 87.0 | 8.1 | 苯噻酰草胺 | 0.5 | 64.0 | 4.3 |
| | 1.0 | 93.4 | 2.2 | | 1.0 | 78.5 | 1.8 |
| | 5.0 | 104.1 | 1.1 | | 5.0 | 98.4 | 2.2 |
| 噻草酮 | 1.0 | 78.8 | 6.5 | 氟酰胺 | 0.5 | 84.8 | 8.7 |
| | 2.0 | 91.1 | 2.1 | | 1.0 | 88.2 | 3.2 |
| | 10.0 | 107.0 | 2.8 | | 5.0 | 94.9 | 0.2 |
| 阿特拉津 | 0.5 | 72.3 | 8.6 | 氟噻草胺 | 0.5 | 70.7 | 5.3 |
| | 1.0 | 84.9 | 1.7 | | 1.0 | 81.1 | 3.5 |
| | 5.0 | 106.6 | 1.3 | | 5.0 | 95.6 | 1.3 |
| 敌稗 | 1.0 | 99.7 | 9.6 | 甲磺隆 | 0.5 | 65.0 | 13.1 |
| | 2.0 | 100.3 | 10.8 | | 1.0 | 73.6 | 6.3 |
| | 10.0 | 105.0 | 0.1 | | 5.0 | 108.7 | 4.8 |
| 扑灭通 | 0.5 | 88.8 | 4.4 | 甲基噻吩磺隆 | 0.5 | 61.0 | 9.1 |
| | 1.0 | 91.3 | 2.8 | | 1.0 | 81.7 | 1.6 |
| | 5.0 | 96.9 | 0.6 | | 5.0 | 106.1 | 2.1 |
| 特丁通 | 0.5 | 73.8 | 8.4 | 苯磺隆 | 1.0 | 80.7 | 5.2 |
| | 1.0 | 85.7 | 2.2 | | 2.0 | 91.8 | 1.0 |
| | 5.0 | 99.0 | 0.9 | | 10.0 | 105.4 | 4.9 |
| 环丙津 | 0.5 | 82.2 | 6.7 | 胺苯磺隆 | 0.5 | 86.5 | 11.4 |
| | 1.0 | 93.3 | 2.3 | | 1.0 | 93.3 | 5.7 |
| | 5.0 | 104.8 | 0.2 | | 5.0 | 101.9 | 2.3 |
| 莠灭净 | 0.5 | 85.5 | 4.6 | 乙氧嘧磺隆 | 0.5 | 66.8 | 14.7 |
| | 1.0 | 92.3 | 2.2 | | 1.0 | 85.8 | 6.6 |
| | 5.0 | 103.2 | 2.4 | | 5.0 | 104.1 | 1.2 |
| 特丁津 | 0.5 | 88.8 | 5.7 | 嘧啶磺隆 | 1.0 | 73.8 | 6.1 |
| | 1.0 | 95.8 | 2.3 | | 2.0 | 79.3 | 2.2 |
| | 5.0 | 102.7 | 1.5 | | 10.0 | 102.4 | 6.9 |
| 扑灭津 | 0.5 | 74.3 | 8.4 | 苄嘧磺隆 | 1.0 | 80.7 | 12.5 |
| | 1.0 | 90.6 | 0.8 | | 2.0 | 79.6 | 4.6 |
| | 5.0 | 101.7 | 2.6 | | 10.0 | 108.8 | 3.2 |
| 牧草胺 | 0.5 | 81.3 | 6.2 | 咪唑磺隆 | 0.5 | 83.3 | 11.3 |
| | 1.0 | 89.5 | 1.3 | | 1.0 | 88.5 | 2.2 |
| | 5.0 | 100.9 | 2.1 | | 5.0 | 105.8 | 2.6 |
| 氟草津 | 0.5 | 88.3 | 7.7 | 醚磺隆 | 0.5 | 75.2 | 17.4 |
| | 1.0 | 94.0 | 6.1 | | 1.0 | 82.6 | 5.0 |
| | 5.0 | 107.0 | 1.6 | | 5.0 | 110.3 | 2.9 |

(续表 3)

| 分析物 | 添加量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ | 平均回收率/ % | 相对标准偏 差/1% | 分析物 | 添加量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ | 平均回收率/ % | 相对标准偏 差/1% |
|-----|--|-------------|---------------|-------|--|-------------|---------------|
| 扑草净 | 0.5 | 68.2 | 8.1 | 氯嘧磺隆 | 0.5 | 66.0 | 6.0 |
| | 1.0 | 69.0 | 1.3 | | 1.0 | 89.3 | 2.1 |
| | 5.0 | 104.8 | 2.3 | | 5.0 | 108.3 | 1.3 |
| 异丙净 | 0.5 | 76.2 | 6.6 | 吡嘧磺隆 | 0.5 | 83.0 | 10.6 |
| | 1.0 | 91.6 | 4.4 | | 1.0 | 91.2 | 3.0 |
| | 5.0 | 100.4 | 1.7 | | 5.0 | 105.3 | 1.5 |
| 戊草丹 | 0.5 | 63.7 | 7.1 | 环丙嘧磺隆 | 0.5 | 77.2 | 6.7 |
| | 1.0 | 74.3 | 2.2 | | 1.0 | 82.0 | 3.7 |
| | 5.0 | 85.9 | 0.6 | | 5.0 | 107.9 | 2.3 |
| 灭锈胺 | 0.5 | 76.8 | 2.1 | 玉嘧磺隆 | 0.5 | 75.0 | 13.5 |
| | 1.0 | 77.5 | 3.8 | | 1.0 | 80.6 | 3.1 |
| | 5.0 | 95.4 | 1.3 | | 5.0 | 110.0 | 2.6 |
| 甲草胺 | 1.0 | 72.8 | 10.0 | 三氟啶磺隆 | 0.5 | 62.7 | 8.2 |
| | 2.0 | 84.9 | 5.8 | | 1.0 | 93.0 | 2.1 |
| | 10.0 | 94.1 | 2.7 | | 5.0 | 108.0 | 3.1 |
| 乙草胺 | 1.0 | 67.2 | 4.4 | 磺酰磺隆 | 0.5 | 64.2 | 16.8 |
| | 2.0 | 82.9 | 3.0 | | 1.0 | 82.3 | 3.8 |
| | 10.0 | 97.4 | 1.3 | | 5.0 | 106.8 | 1.4 |

2.7 实际样品的测定

采用本方法对 2021 年 6 月份购自本地批发市场及网购的 23 批次样品 (菲律宾蛤仔 5 批次、文蛤 4 批次、栉孔扇贝 4 批次、四角蛤蜊 3 批次、长牡蛎 3 批次、毛蚶 2 批次和紫贻贝 2 批次) 进行检测, 结果发现, 1 批次菲律宾蛤仔、3 批次文蛤、2

批次长牡蛎中检出除草剂残留, 栉孔扇贝、四角蛤蜊、毛蚶及紫贻贝中均未检出除草剂残留。阳性样品检出结果见表 4。长牡蛎和文蛤中除草剂检出率较高, 且存在多种除草剂复合污染的情况, 这与文献[23]报道相符。

表 4 样品分析结果

Table 4 Analytical results of samples

| 贝类样品 | 除草剂种类及含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ | | | | |
|-------|--|------|-----|-----|------|
| | 西草净 | 阿特拉津 | 莠灭净 | 扑灭津 | 扑草净 |
| 菲律宾蛤仔 | 1.1 | ND | ND | ND | 1.5 |
| 文蛤 1 | 19.2 | ND | ND | ND | 20.0 |
| 文蛤 2 | 3.5 | 0.3 | 4.4 | 1.1 | 9.2 |
| 文蛤 3 | 2.4 | ND | 1.7 | ND | ND |
| 长牡蛎 1 | 6.1 | 1.7 | 7.2 | 2.2 | 1.3 |
| 长牡蛎 2 | 0.4 | 0.4 | ND | ND | 3.0 |

现行国家标准《食品中农药最大残留限量》^[24]尚未规定贝类中三嗪类、酰胺类及磺酰脲类等除草剂残留限量值。日本《食品中残留农业化学品肯定列表制度》^[25]中规定的“一律标准”限量值为 0.01 mg/kg, 由表 4 得知, 一批次文蛤中西草净及扑草净检出结果 (19.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 均已超过此限量要求, 1 批次文蛤中扑草净检出结果 (9.2

$\mu\text{g}/\text{kg}$) 接近此限量要求, 贝类中除草剂残留风险需引起重视。

3 结论

本文建立了以增强型脂质去除固相萃取柱对样品进行净化, 以超高效液相色谱串联质谱法同时快速测定贝类中 14 种三嗪类、13 种酰胺类及

15 种磺酰脲类除草剂残留的分析方法。研究结果表明,方法的提取净化效率高,效果好,灵敏度和准确度高,平均回收率为 61.0%~110.3%,相对标准偏差为 0.1%~17.4%。可满足贝类中 42 种三嗪类、酰胺类及磺酰脲类除草剂残留定性、定量分析要求,这为贝类中农药残留安全风险监控提供了新的可行途径。

参 考 文 献

- [1] SUPE TULCAN R X, OUYANG W, GU X, et al. Typical herbicide residues, trophic transfer, bioconcentration, and health risk of marine organisms[J]. *Environment International*, 2021, 152: 106500.
- [2] 杜静, 胡超魁, 解怀君, 等. 辽宁典型海域表层海水中在用化学农药浓度水平与潜在生态风险[J]. *环境科学*, 2021, 42(4): 1772-1780.
DU J, HU C K, XIE H J, et al. Concentration levels and potential ecological risks of current use pesticides in the surface seawater of typical Liaoning sea areas[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(4): 1772-1780.
- [3] CHANG G R, CHEN H S, LIN F Y. Analysis of banned veterinary drugs and herbicide residues in shellfish by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC/MS/MS) and gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC/MS/MS)[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 113(1/2): 579-584.
- [4] 陈茜茜, 陈秋兰, 宋伟, 等. 乙草胺、丁草胺和异丙甲草胺在室外天然水中的非生物降解及其影响因素[J]. *环境化学*, 2014, 33(12): 2136-2143.
CHEN X X, CHEN Q L, SONG W, et al. Abiotic degradation and influencing factors of acetochlor, butachlor and metolachlor in different waters under natural conditions[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(12): 2136-2143.
- [5] OUYANG W, ZHANG Y, GU X, et al. Occurrence, transportation, and distribution difference of typical herbicides from estuary to bay[J]. *Environment International*, 2019, 130: 104858.
- [6] YIN G, ASPLUND L, QIU, Y, et al. Chlorinated and brominated organic pollutants in shellfish from the Yellow Sea and East China Sea[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(3): 1713-1722.
- [7] DALLARÉS S, CARRASCO N, ÁLVAREZ-MUÑOZ D, et al. Multibiomarker biomonitoring approach using three bivalve species in the Ebro Delta (Catalonia, Spain)[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(36): 36745-36758.
- [8] BAYEN S, ESTRADA E S, JUHEL G, et al. Direct injection of tissue extracts in liquid chromatography/tandem mass spectrometry for the determination of pharmaceuticals and other contaminants of emerging concern in mollusks[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(19): 5553-5558.
- [9] SUN F, WONG S S, LI G C, et al. A preliminary assessment of consumer's exposure to pesticide residues in fisheries products[J]. *Chemosphere*, 2006, 62(4): 674-680.
- [10] PAPADAKIS EN, KYRGIDOU A, VRYZAS Z, et al. Development of a microwave-assisted extraction method for the determination of organochlorine pesticides in mussel tissue[J]. *Food Analytical Methods*, 2014, 7(6): 1271-1277.
- [11] HWANG S M, LEE H U, KIM J B, et al. Validation of analytical methods for organochlorine pesticide detection in shellfish and cephalopods by GC-MS/MS[J]. *Food Science and Biotechnology*, 2020, 29(8): 1053-1062.
- [12] REBRYK A, HAGLUND P. Non-targeted screening workflows for gas chromatography-high-resolution mass spectrometry analysis and identification of biomagnifying contaminants in biota samples[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2021, 413(2): 479-501.
- [13] CRUZEIRO C, RODRIGUES-OLIVERIRA N, VELHOTE S, et al. Development and application of a QuEChERS-based extraction method for the analysis of 55 pesticides in the bivalve *Scrobicularia plana* by GC-MS/MS [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408(14): 3681-3698.
- [14] MIJANGOS L, ZIARRUSTA H, ZABALETA I, et al. Multiresidue analytical method for the determination of 41 multiclass organic pollutants in mussel and fish tissues and biofluids by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, 411(2): 493-506.
- [15] 胡巧茹, 曹鹏, 丛中笑, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱对粮谷产品中 20 种真

- 菌毒素的快速筛查和确证[J]. 色谱, 2019, 37(11): 1241-1248.
- HU Q R, CAO P, CONG Z X, et al. Rapid screening and confirmation of 20 mycotoxins in grain products by ultrahigh performance liquid chromatography- quadrupole/electrostatic field orbitrap high-resolution mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(11): 1241-1248.
- [16] ARCE-LÓPEZ B, LIZARRAGA E, FLORES-FLORES M, et al. Development and validation of a methodology based on Captiva EMR-lipid clean-up and LC-MS/MS analysis for the simultaneous determination of mycotoxins in human plasma[J]. Talanta, 2020, 206: 120193.
- [17] 范广宇, 唐秀, 张云青, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定贝类中 22 种农药残留[J]. 色谱, 2019, 37(6): 612-618.
- FAN G Y, TANG X, ZHANG Y Q, et al. Determination of 22 pesticide residues in shellfish by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(6): 612-618.
- [18] 崔丽丽, 闫梅霞, 逢世峰, 等. 灵芝中 17 种农药的 QuEChERS-气相色谱-质谱联用快速检测技术[J]. 食品科学, 2019, 40(12): 326-331.
- CUI L L, YANG M X, PENG S F, et al. Simultaneous determination of seventeen pesticide residues in ganoderma tsugae by modified QuEChERS combined with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Science, 2019, 40(12): 326-331.
- [19] FANG L, LIAO X F, ZHANG Q, et al. An orthogonal experimental design and QuEChERS based UFLC-MS/MS for multi-pesticides and human exposure risk assessment in Honeysuckle [J]. Industrial Crops and Products, 2021, 164: 113384.
- [20] 张璇, 杨光昕, 孔聪, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中镇静剂及其代谢物残留[J]. 分析化学, 2021, 49(3): 460-469.
- ZHANG X, YANG G X, KONG C, et al. Determination of tranquilizer and their metabolites residues in aquatic products by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2021, 49 (3): 460-469.
- [21] ARIAS J L O, ROMBALDI C, CALDAS S S, et al. Alternative sorbents for the dispersive solid-phase extraction step in quick, easy, cheap, effective, rugged and safe method for extraction of pesticides from rice paddy soils with determination by liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1360: 66-75.
- [22] RAJSKI Ł, LOZANO A, UCLÉS A, et al. Determination of pesticide residues in high oil vegetal commodities by using various multi-residue methods and clean-ups followed by liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1304: 109-120.
- [23] 乔丹, 刘小静, 张华威, 等. 山东沿海贝类中除草剂污染特征及风险评价[J]. 中国渔业质量与标准, 2017, 7(3): 22-29.
- QIAO D, LIU X J, ZHANG H W, et al. Pollution characteristics and risk assessment of herbicide residues in shellfish from Shandong coastal area[J]. Chinese Fishery Quality and Standards, 2017, 7 (3): 22-29.
- [24] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 中华人民共和国农业农村部, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量: GB 2763-2021[S]. 北京: 中国农业出版社, 2021: 6-376.
- National Health Commission of the PRC, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of The People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. National food safety standard-maximum residue limits for pesticides in food; GB 2763-2021 [S]. Beijing: Chinese Agriculture Press, 2021: 6-376.
- [25] Positive list system for agricultural chemical residues in foods [EB/OL]. Ministry of Health, Labour and Welfare. (2006-5-29)[2021-08-30]. <http://www.ffcr.or.jp/zaidan/FFCRHOME.nsf/pages/MRLs-p>.

Determination of 42 Herbicides Residues in Shellfish Using Captiva EMR-Lipid Clean-up in Combination with Ultra-high Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

Zhu Fuqiang¹, Guo Yupeng¹, Pan Jun¹, Han Yanjun¹, Wu Tao^{2*}

(¹Binzhou Testing Center, Binzhou 256600, Shandong

²Shandong Provincial Engineering and Technology Research Center for Wild Plant Resources Development and Application of Yellow River Delta, College of Biological and Environmental Engineering, Binzhou University, Binzhou 256600, Shandong)

Abstract Based on enhanced matrix removal lipid column (Captiva EMR-Lipid) purified, a method was developed for determination of 42 kinds of triazine, amide and sulfonylurea herbicides residues in shellfish by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). After optimizing the pretreatment and chromatographic conditions, acetonitrile, Captiva EMR-Lipid column were used as the extraction solvents and purification agents, respectively. The separation of 42 analytes was performed on a Shim-pack GIST C₁₈-AQ column (100 mm × 2.1 mm, 1.9 μm) with gradient elution. The MS/MS detection was performed with electrospray ionization in positive ion mode and multiple reaction monitoring mode. The 42 analytes showed great linear relationships in the range of 0.2–20 μg/L with correlation coefficients (R^2) all above 0.992. The limits of detection (LODs) were 0.2–0.4 μg/kg and the limits of quantitation (LOQs) were 0.5–1.0 μg/kg. The average recoveries of analytes varied from 61.0% to 110.3%, and the relative standard deviations (RSDs) were between 0.1% and 17.4%. Using the established determination method, 23 shellfish samples were detected, and 5 kinds of herbicides residues were detected. The method was simple, rapid, high accurate and sensitive, which was suitable for the simultaneous determination of 42 kinds of herbicides residues in shellfish.

Keywords ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; Captiva EMR-Lipid; herbicides; shellfish