

枪头式分散固相微萃取柱方法结合气相色谱-串联质谱测定果蔬中9种农药多残留

张维益¹, 胡贤伟¹, 费静², 杨佳^{2*}

(1. 江阴市食品安全检测中心, 江阴 214400; 2. 无锡微色谱生物科技有限公司, 江阴 214400)

摘要: **目的** 建立枪头式分散固相微萃取柱(disposable pipette extraction, DPX)结合气相色谱-串联质谱法同时测定番茄、苹果、小青菜3种水果蔬菜中的9种农药残留的方法。**方法** 水果蔬菜样品经均质, 乙腈抽提, 采用DPX-RP枪头式分散固相微萃取柱进行净化。采用气相色谱-串联质谱法-多反应模式监测(multiple reaction monitoring, MRM)测定, 内标法定量。**结果** 9种农药化合物在10~800 µg/kg浓度范围内呈现良好的线性关系, 相关系数均大于0.995, 方法的检出限为0.3~4.7 µg/kg, 定量限为1.2~13.5 µg/kg。分别在番茄、苹果、小青菜中添加水平为50、250、500 µg/kg的混标, 平均回收率为72.8%~115.9%, 方法的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为0.29%~9.9%, 通过与DPX多通道半自动前处理仪结合使用可在10 min内净化处理1~48个样品, 有效缩短了样品前处理的时间。**结论** 本方法简便、省时, 并且高通量, 适用于水果蔬菜中农药残留的测定。

关键词: 枪头式分散固相微萃取柱方法; 气相色谱-串联质谱法; 农药残留; 水果; 蔬菜

Determination of 9 kinds of pesticide residues in fruits and vegetables using disposable pipette extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry

ZHANG Wei-Yi¹, HU Xian-Wei¹, FEI Jing², YANG Jia^{2*}

(1. Testing Center of Jiangyin Food Safety, Jiangyin 214400, China;
2. Wuxi MicroSep Biotechnology Co., Ltd., Jiangyin 214400, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 9 pesticide and fungicide residues in tomato, apple and green lettuce by dispersive pipette extraction (DPX) technology with gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** Fruit and vegetable samples were extracted with acetonitrile solution. And then the extracts were purified and concentrated by DPX-RP tips. The extracts were analyzed with GC-MS/MS and quantified by internal standard method. **Results** The 9 pesticides had good linear relationships in the range of 10~800 µg/kg, and coefficients of determination were greater than 0.995. The limits of detection were 0.3~4.7 g/kg and limit of quantitation were 1.2~13.5 g/kg. The average recoveries from spiked tomato, apple and green lettuce

基金项目: 江阴国家高新技术产业开发区科技型中小企业技术创新专项资金项目(ZXQY201808)、江阴市社会发展科技示范项目(JY0603A020201180013PB)

Fund: Supported by the High-Tech SMEs Innovation Program of Jiangyin National Hi-tech Industrial Development Zone (ZXQY201808) and Jiangyin Science and Technology Demonstration Plan for Social Development (JY0603A020201180013PB)

*通讯作者: 杨佳, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: yangjia@micro-sep.com

*Corresponding author: YANG Jia, Ph.D, Associate Professor, Wuxi MicroSep Biotechnology Co., Ltd., Wuxi 214400, China. E-mail: yangjia@micro-sep.com

sample matrices at three concentration levels of 50, 250, 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ varied from 72.8% to 115.9%, with the relative standard deviations of 0.29%–9.9%. The extraction of 1–48 samples was less than 10 min using DPX tips with a semi-automated level extractor. **Conclusion** This method is rapid, accurate, time-saving, high-throughput, which is suitable for the analysis of pesticide residues in fruit and vegetable samples.

KEY WORDS: dispersive pipette extraction; gas chromatography-tandem mass spectrometry; pesticide residue; fruits; vegetables

1 引言

近年来,为了提高蔬菜、水果的产量,使用的农药种类和喷洒量不断增多。过度使用的农药不仅对环境造成很大的污染,且残留在蔬菜水果中的农药可能会对消费者健康带来危害^[1-3]。

目前对于多组分农药残留的分析,主要采用气相色谱、液相色谱或其质谱联用技术进行分离检测^[3-6]。近年气相色谱-串联质谱法(gas chromatography with tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)得到了较大的推广,其灵敏度高、特异性强^[6,7]。样品的提取多采用振荡均质、超临界萃取、加速溶剂萃取等方法^[8,9]。样品的净化采用凝胶渗透色谱、固相萃取(solid phase extraction, SPE)、QuEChERS 等方法进行样品净化^[9-11]。

DPX 枪头式分散固相微萃取柱是一种新型的固相萃取技术^[9,12],通过枪头式装置、分散型树脂萃取技术大幅度地提高了固相萃取速度,同时有效减少了溶剂的用量^[13-15]。与固相萃取柱注射针筒型装置相比,DPX 枪头式分散固相微萃取柱可与手动移液器和自动移液系统匹配使用,全自动处理能有效的节约人力资源^[16,17]。DPX-RP 枪头式分散固相微萃取柱内部装填分散的吸附树脂,其吸附剂组分为高度交联的苯乙烯-二乙烯基苯共聚合物(styrene divinyl benzene, 结构式如图 1 所示),在适当溶剂条件下,特异性吸附目的化合物,经洗净缓冲液洗涤可除去非特异吸附杂质,再用洗脱缓冲液洗脱可使目的样品从相应树脂上分离,完成目的样品的纯化与浓缩^[18-20]。与分散固相萃取法(matrix solid phase dispersion, MSPD)相比,净化效果好,杂质干扰少^[20]。DPX 枪头式分散固相微萃取柱结合了 SPE 和 MSPD 的优点,对样品中杂质的净化更彻底,而且操作简单,快捷,特别适合批量处理^[16,21]。

本实验利用 DPX 方法结合 GC-MS/MS 技术,建立了同时测定蔬菜、水果中 9 种农药残留的方法,前处理简单,试剂毒性小,使用多反应离子监测模式(multiple reaction monitoring, MRM)和内标法定量,分析复杂基质样品中农药残留时,可有效消除了基质干扰,提高了分析灵敏度,适用于日常的农药残留痕量检测工作。本方法简便、省时,并且高通量,以期为水果、蔬菜中多农药残留分析提供参考。

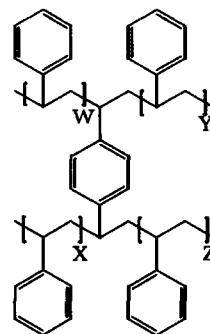


图 1 苯乙烯-二乙烯基苯聚合物结构式
Fig. 1 Structure of styrene divinylbenzene

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Agilent 7890B/7000C 三重四极杆气相色谱-串联质谱仪(配 7693 系列自动进样器,美国 Agilent Technologies 公司); Benchmixer™ 多管振荡涡旋仪(美国 Benchmark 公司); SIGMA 2-16K 台式离心机(德国 sartorius 公司); MicroSep® DPX-RP 枪头分散式固相微萃取柱(5 mL/60 mg, 无锡微色谱生物科技有限公司); DPX 24 通道半自动前处理仪(无锡微色谱生物科技有限公司)。

9 种农药标准品(表 1, 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、环氧七氯、毒死蜱-D₁₀, 纯度均 $\geq 98.0\%$, 均购自农业部环境保护科研监测所。

乙腈、丙酮、乙酸乙酯、正己烷(色谱纯,上海安谱科学仪器有限公司); 氯化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司); 实验室用水为 Milli-Q 超纯水。

2.2 实验方法

2.2.1 溶液配制

混合标准溶液: 分别准确吸取 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的各农药标准品储备液适量到 10 mL 的容量瓶中,用丙酮分别配制 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的单标储备液,于 -20 $^{\circ}\text{C}$ 保存。分别取 9 种农药单标储备液各 1 mL,置于同一个 10 mL 容量瓶中,用丙酮定容,配制成 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准品使用液。

毒死蜱-D₁₀、环氧七氯内标溶液的配制: 分别准确吸取 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准品储备液 1 mL 到 10 mL 的容量瓶中,用丙酮定容至 10 mL,配制成浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的储备标准

溶液备用。

基质空白标准溶液: 将经测定不含有待测农药的番茄、苹果、小青菜作为空白样品, 用其提取液来配制标准曲线。准确吸取适量混合标准品使用液, 各加等量的内标溶液, 用空白样品基质配制浓度为 10、20、50、100、250、500 和 800 $\mu\text{g/L}$ 的基质匹配标准工作液。

2.2.2 样品前处理

①采样和试样制备

番茄、苹果、小青菜均采自当地超市、农贸市场。取可食用部分切碎, 用高速组织捣碎机, 均质混匀, 密封, 作为试样, 备用, 置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存。

②提取

称取 10 g 试样(精确到 0.01g)于 50 mL 离心管中, 准确加入 40 μL 毒死蜱- D_{10} 内标溶液, 加入 10 mL 乙腈, 置于多管振荡涡旋仪振摇 15 min, 在 4000 r/min 离心 10 min。准确吸取 2.5 mL 上清液于试管中, 加入 2.5 mL 饱和氯化钠溶液和 6 mL 去离子水, 作为待净化液。

③净化

样品的净化参考文献^[19,20]进行, 采用 DPX-RP 枪头式分散固相微萃取柱结合 DPX 24 通道半自动前处理仪吸取溶液或样品。具体操作步骤如下: (1)平衡活化: 连接 5 mL DPX-RP 枪头式分散固相微萃取柱和 DPX 24 通道半自动前处理仪, 从上方加入 1 mL 乙腈, 重力洗涤 1 次, 将液体排出; (2)取样结合: 用 DPX-RP 枪头式分散固相微萃取柱吸取步骤①中的待净化的样品(约 16 mL), 结合后将液体排出; (3)洗涤: 从上方加入 1 mL 去离子水, 重力洗涤 1 次, 将液体排出; (4)洗脱: 从上方加入 700 μL 的乙酸乙酯-正己

烷(1:1, $V:V$)混合溶液, 将液体全部打出至样品瓶中, 静止片刻, 让液体分层, 吸取上层液体(有机相)300 μL 至内插管中, 准确加入 12 μL 环氧七氯内标溶液, 用气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)分析。

2.2.3 气相色谱-串联质谱条件

(1) 色谱条件

安捷伦 HP-5MS Ultra Inert 色谱柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm); 升温程序: 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 以 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 170 $^{\circ}\text{C}$, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 310 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min; 进样量: 1 μL ; 载气: 氦气, 纯度 $\geq 99.999\%$, 流速: 1.0 mL/min; 进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; 进样方式: 不分流进样。

(2) 质谱条件

采用电子轰击离子源(electron impact, EI); 电子能量: 70 eV; 离子源温度: 300 $^{\circ}\text{C}$; 溶剂延迟时间: 4.08 min; 扫描方式: 多反应离子监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式。各组分的保留时间、离子碎片信息、碰撞能量见表 1。

3 结果与分析

3.1 质谱条件优化

通过对色谱条件的优化, 得出最佳的分离效果, 所检测的农药化合物的峰型理想。整个分析过程为 18.5 min, 总离子流图如图 2 所示。对所有化合物进行全扫描, 得到保留时间和母离子, 再通过产物离子扫描, 优化出子离子和碰撞能量, 9 种农药化合物及 2 种内标质谱参数优化结果见表 1, 环氧七氯用于检测仪器分析时的误差^[11], 并依照条件建立多反应监测(MRM)方法。

表 1 各种农药的保留时间、离子碎片信息、碰撞能量
Table 1 Retention time, monitoring ions and collision energies of 9 pesticides

| 序号 | 农药名称 | CAS 号 | 保留时间/min | 离子对 m/z | 碰撞能量/eV |
|----|-----------------------|------------|--------------|--------------|---------|
| 1 | 百菌清 chlorothalonil | 1897-45-6 | 8.623 | 263.8>168.0* | 25 |
| | | | | 263.8>229.0 | 20 |
| | | | | 265.8>231.0 | 20 |
| 2 | 三唑酮 triadimefon | 43121-43-3 | 10.05 | 208.0>181.1* | 5 |
| | | | | 208.0>111.0 | 20 |
| | | | | 128.0>65.0 | 20 |
| 3 | 腐霉利 procymidone | 32809-16-8 | 10.87 | 96.0>67.1* | 10 |
| | | | | 96.0>53.1 | 15 |
| | | | | 282.8>96.0 | 10 |
| 4 | 氯菊酯 permethrin | 51877-74-8 | 15.63, 15.75 | 183.1>168.1* | 10 |
| | | | | 183.1>153.1 | 15 |
| | | | | 183.1>165.1 | 10 |
| 5 | 氟氯氰菊酯 | 68359-37-5 | 16.38 | 162.9>90.9* | 15 |

续表 1

| 序号 | 农药名称 | CAS 号 | 保留时间/min | 离子对 m/z | 碰撞能量/eV |
|----|---|-------------|--------------|--------------|---------|
| 6 | 氟氰戊菊酯 flucythrinate | 70124-77-5 | 16.71, 16.89 | 162.9>127.0 | 5 |
| | | | | 198.9>170.1 | 25 |
| | | | | 198.9>107.0* | 25 |
| 7 | 氟胺氰菊酯 fluvalinate-tau | 102851-06-9 | 17.61 | 198.9>157.0 | 10 |
| | | | | 156.9>107.1 | 15 |
| | | | | 250.0>55.0* | 40 |
| 8 | 苯醚甲环唑 difenoconazole | 119446-68-3 | 17.88 | 250.0>200.0 | 40 |
| | | | | 181.0>152.0 | 40 |
| | | | | 322.8>264.8* | 15 |
| 9 | 溴氰菊酯 deltamethrin | 52918-63-5 | 18.12 | 264.9>202.0 | 15 |
| | | | | 324.8>266.8 | 15 |
| | | | | 181.0>152.1* | 20 |
| 10 | 毒死蜱-D ₁₀ chlorpyrifos-D ₁₀ | 285138-81-0 | 9.93 | 250.7>172.0 | 20 |
| | | | | 252.9>93.0 | 20 |
| | | | | 324.0>259.8* | 5 |
| 11 | 环氧七氯 heptachlor-epoxide | 1024-57-3 | 10.66 | 324.0>99.0 | 5 |
| | | | | 324.0>291.9 | 5 |
| | | | | 262.9>193.0* | 35 |
| | | | | 352.8>262.9 | 15 |
| | | | | 354.8>264.9 | 15 |

注: *为定量离子。

3.2 前处理条件优化

水果和蔬菜样品的含水量较高, 可达约 75%^[22], 选择乙腈等低极性溶剂作为提取剂^[19,23], 既可提高提取剂的浸润作用, 也能减少提取液中的含水量, 有利于后续的净化, 因此本实验参考农业部标准 NY/T 761-2008《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留测定》^[24]方法选择纯乙腈作为提取溶剂。

样品经过优化的提取条件提取后, 选用 DPX-RP 枪头式分散固相微萃取柱对目标物进行净化^[19], DPX 枪头式分散固相微萃取柱将松散的树脂填放在移液枪头内, 是一种新型的固相萃取柱, 通过枪头式装置、分散型树脂萃取技术大幅度地提高了固相萃取速度, 同时有效减少了溶剂的用量^[12-14]。实验结果表明, 经过净化之后, 目标化合物得以保留, 样品中的杂质得到了较好的去除。DPX 方法最大的优点是步骤简单, 有效减少了有机溶剂的使用量, 枪头末端的筛板装置可以过滤掉颗粒物, 从而省去了离心等去除颗粒物的操作^[17]。利用 DPX 公司配套的半自动萃取装

置, 同时处理 24~48 个样品的时间约为 10 min, 高通量, 净化效率高。

3.3 方法的线性范围、检出限及定量限

为消除基质效应, 本文采用空白基质液配制标准曲线, 即以空白的净化液配制相应的标准溶液制作校正曲线, 进行定量分析和计算。称取 5 份空白样品, 按照优化后的前处理方法处理, 分别配制质量浓度为 10、20、50、100、250、500、800 $\mu\text{g/L}$ 的空白基质匹配标准工作液进行测定, 以各化合物定量离子峰面积与对应的内标毒死蜱-D₁₀ 峰面积比值为纵坐标 Y , 对质量浓度 X (单位 $\mu\text{g/L}$) 做线性回归, 得到各组分农药的线性方程和相关系数。采用加标回收的方法, 以信噪比为 3($S/N=3$) 确定检出限(limit of detection, LOD), 以信噪比为 10($S/N=10$) 确定定量限(limit of quantitation, LOQ), 结果见表 2。由表 2 可知, 在 0~800 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内, 9 种农药的线性相关系数均大于 0.995, 呈现出良好的线性关系。另外, 9 种农药的检出限为 0.3~4.7 $\mu\text{g/kg}$, 定量限为 1.2~13.5 $\mu\text{g/kg}$, 显示出较高的灵敏度。

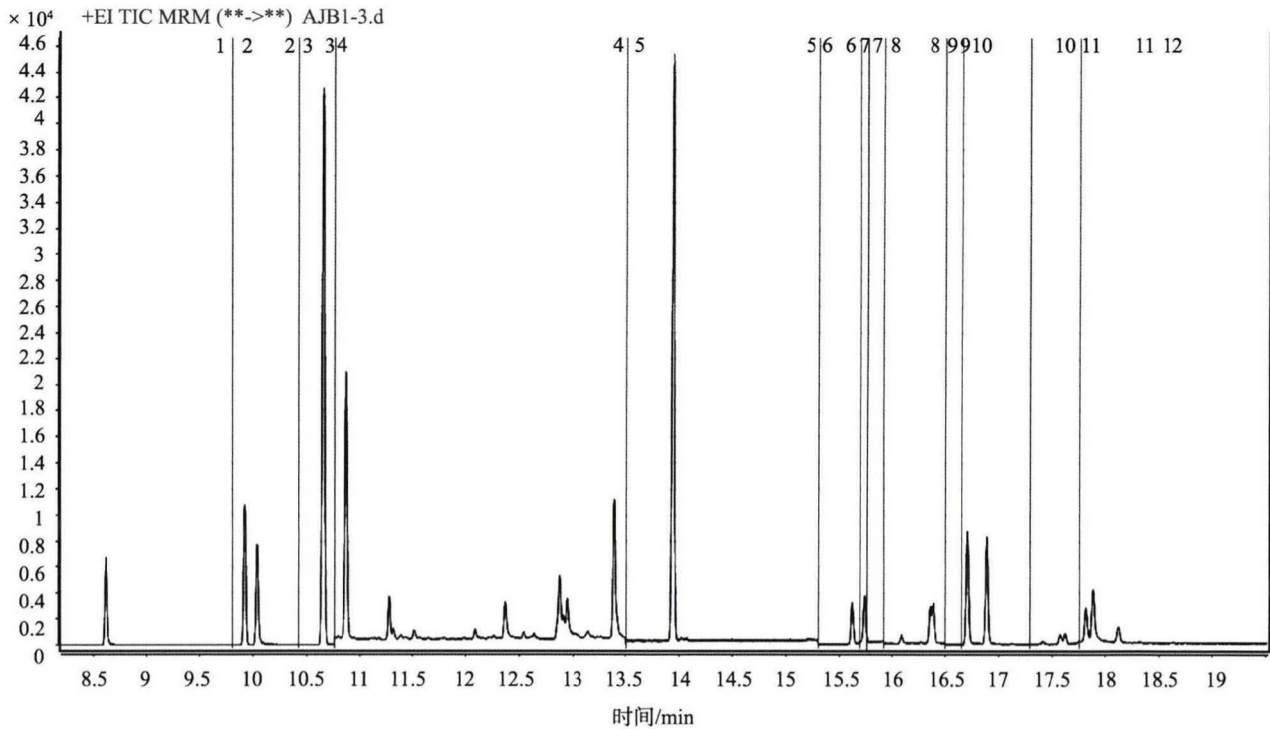


图 2 9 种农药化合物基质匹配标准溶液的 MRM 总离子流色谱图
 Fig. 2 MRM total ion chromatogram of matrix-matched standard solution of 9 kinds of pesticides

表 2 各种农药化合物线性参数、检出限和定量限
 Table 2 Linearity parameters, detection limits and low limits of quantitation of nine pesticides

| 序号 | 农药名称 | 线性范围/($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 线性方程 | 相关系数 | 检出限/($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 定量限/($\mu\text{g}/\text{kg}$) |
|----|-------|----------------------------------|--------------------|--------|---------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 百菌清 | 0~800 | $Y=0.011X-0.0162$ | 0.9993 | 0.3 | 1.2 |
| 2 | 三唑酮 | 0~800 | $Y=0.0126X-0.0231$ | 0.9995 | 0.4 | 1.3 |
| 3 | 腐霉利 | 0~800 | $Y=0.0359X+0.5096$ | 0.9988 | 1.0 | 3.2 |
| 4 | 氯菊酯 | 0~800 | $Y=0.0119X+0.0501$ | 0.9998 | 3.2 | 10.0 |
| 5 | 氟氯氰菊酯 | 0~800 | $Y=0.0122X+0.0251$ | 0.9995 | 4.7 | 11.5 |
| 6 | 氟氰戊菊酯 | 0~800 | $Y=0.0286X+0.0854$ | 0.9999 | 1.2 | 4.0 |
| 7 | 氟胺氰菊酯 | 0~800 | $Y=0.0041X+0.0098$ | 0.9999 | 4.1 | 13.5 |
| 8 | 苯醚甲环唑 | 0~800 | $Y=0.0154X-0.029$ | 0.9999 | 2.3 | 6.7 |
| 9 | 溴氰菊酯 | 0~800 | $Y=0.0048X-0.0165$ | 0.9996 | 4.3 | 7.6 |

3.4 回收率及精密度实验

在优化后的实验条件下, 分别在番茄、小青菜和苹果空白样品中做加标回收实验, 在其中添加相当于样品含 50、250、500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 低、中、高 3 个浓度水平的农药混标,

每个加标水平分别进行 6 次平行分析, 计算平均回收率和相对标准偏差, 结果见表 3。在 3 个添加水平下, 9 种农药的平均回收率为 72.8%~115.91%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.29%~9.9%, 表明方法的准确度和精密度均能达到满意结果。

表3 各种农药化合物加标回收率和标准偏差
Table 3 Spiked recoveries and RSDs of nine pesticides in tomato, apple and green lettuce

| 序号 | 农药名称 | 加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 番茄 | | 小青菜 | | 苹果 | |
|----|-------|-------------------------------------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| | | | 回收率/% | RSD/% | 回收率/% | RSD/% | 回收率/% | RSD/% |
| 1 | 百菌清 | 50 | 87.64 | 4.08 | 100.41 | 1.16 | 98.44 | 3.83 |
| | | 250 | 105.2 | 6.9 | 77.68 | 2.98 | 115.91 | 2.36 |
| | | 500 | 108.1 | 8.78 | 89.63 | 4.59 | 102.07 | 4.55 |
| 2 | 三唑酮 | 50 | 106.95 | 4.19 | 100.57 | 3.57 | 91.5 | 5.56 |
| | | 250 | 108.83 | 1.08 | 108.97 | 1.81 | 91.23 | 1.17 |
| | | 500 | 114.27 | 2.17 | 102.7 | 1.26 | 98.0 | 0.29 |
| 3 | 腐霉利 | 50 | 87.05 | 5.96 | 98.38 | 0.68 | 104.04 | 4.19 |
| | | 250 | 109.86 | 6.51 | 100.5 | 2.06 | 113.04 | 2.1 |
| | | 500 | 106.37 | 5.17 | 102.28 | 2.57 | 99.45 | 1.06 |
| 4 | 氟菊酯 | 50 | 106.58 | 3.76 | 73.66 | 3.08 | 83.0 | 3.0 |
| | | 250 | 86.54 | 2.64 | 86.6 | 3.15 | 99.78 | 4.99 |
| | | 500 | 81.26 | 3.38 | 76.24 | 3.81 | 96.29 | 1.74 |
| 5 | 氟氰戊菊酯 | 50 | 85.3 | 1.72 | 78.63 | 4.97 | 87.8 | 5.19 |
| | | 250 | 86.89 | 0.73 | 100.49 | 1.52 | 94.97 | 7.94 |
| | | 500 | 89.84 | 3.25 | 101.12 | 1.7 | 92.05 | 0.73 |
| 6 | 氟氰戊菊酯 | 50 | 90.49 | 1.68 | 91.16 | 3.94 | 81.65 | 3.65 |
| | | 250 | 93.99 | 2.39 | 106.82 | 2.68 | 96.62 | 3.54 |
| | | 500 | 98.17 | 1.52 | 113.85 | 5.26 | 95.32 | 0.87 |
| 7 | 氟胺氰菊酯 | 50 | 92.51 | 4.5 | 77.16 | 2.35 | 72.8 | 9.9 |
| | | 250 | 82.67 | 1.8 | 93.05 | 2.54 | 91.34 | 9.5 |
| | | 500 | 81.07 | 0.89 | 98.14 | 3.69 | 91.73 | 0.82 |
| 8 | 苯醚甲环唑 | 50 | 112.4 | 7.61 | 83.29 | 5.48 | 82.55 | 5.59 |
| | | 250 | 100.5 | 5.7 | 108.65 | 4.08 | 94.5 | 7.13 |
| | | 500 | 104.8 | 7.09 | 115.81 | 3.34 | 90.77 | 8.54 |
| 9 | 溴氰菊酯 | 50 | 97.89 | 6.67 | 96.26 | 6.16 | 84.68 | 3.35 |
| | | 250 | 83.01 | 1.65 | 96.49 | 2.36 | 88.56 | 8.31 |
| | | 500 | 80.8 | 4.98 | 96.58 | 2.21 | 86.76 | 1.7 |

4 结论

本实验利用气相色谱-三重四极杆串联质谱结合枪头式分散固相萃取柱方法,建立了检测蔬菜、水果中多种农药残留的方法,种类涵盖有机氯、拟除虫菊酯类和杀菌剂农药。实验使用基质匹配标准曲线和多反应检测(MRM)模式,降低了基质效应,提高了分析的准确性和灵敏度,实验结果理想。国家标准 GB/T 5009.218-2008《水果和蔬菜中多种农药残留量的测定》^[25]中样品前处理过程复杂,试剂消耗大,处理时间久。本方法简便、省时,解放劳动力并且高通量,增大了工作完成量。并且本实验的方法较国标的方法检出限更低,适用于水果和蔬菜中农药残留的痕量检测。

参考文献

- [1] 王大宁,董益阳,邹明强. 农药残留检测与监控技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
Wang DN, Dong YY, Zou MQ. Pesticide residue detection and monitoring technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [2] GB 2763-2016 中华人民共和国国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
GB 2763-2016 National Standards of the People's Republic of China-Maximum residue limits for pesticides in food [S]
- [3] 刘传德,周先学,王志新,等. 我国蔬菜水果农药残留检测技术发展动向和质量安全控制对策[J]. 北方园艺, 2010, (11): 210-213.
Liu CD, Zhou XX, Wang ZX, et al. Pesticide residues in vegetables and fruits of China's technology development trends and the quality and safety control strategies [J]. Northern Horticult, 2010, (11): 210-213.
- [4] 李俊杰,侯长军,霍丹群,等. 有机磷农药快速检测方法与技术进展

- [J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(1): 19-26.
- Li JJ, Hou CJ, Huo DQ, *et al.* Recent advance on fast detection methods and techniques for organophosphorus pesticide residues [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, 4(1): 19-26.
- [5] 林涛, 汪禄祥, 杨东顺, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔬菜水果中的 40 种农药残留[J]. 分析试验室, 2014, 33(10): 1165-1170.
- Lin T, Wang LX, Yang DX, *et al.* Determination of 40 pesticide residues in vegetables and fruits by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Lab*, 2014, 33(10): 1165-1170.
- [6] 卢俊文, 李蓉, 杨芳, 等. 分散固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定蔬菜中多种农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(2): 272-277.
- Lu JW, Li R, Yang F, *et al.* Quantification of pesticide residues in vegetables by gas chromatography with tandem mass spectrometry after dispersive-solid phase extraction [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2013, 23(2): 272-277.
- [7] Morris AA, Chester SA, Strickland EC, *et al.* Multiresidue analysis of 58 pesticides in bean products by disposable pipet extraction (DPX) cleanup and gas chromatography-mass spectrometry determination [J]. *J Agric Food Chem*, 2012, 60(19): 4788-4798.
- [8] 黄薇, 李娜, 徐瑞哈, 等. 加速溶剂萃取-固相萃取净化-气相色谱-串联质谱法检测茶叶中 9 种拟除虫菊酯类农药[J]. 色谱, 2018, 36(12): 1303-1310
- Huang W, Li N, Xu RH, *et al.* Determination of nine pyrethroid pesticide residues in tea by gas chromatography-tandem mass spectrometry combined with accelerated solvent extraction and solid phase extraction [J]. *Chin J Chromatogr*, 2018, 36(12): 1303-1310.
- [9] 刘洪林, 董华荣, 曾艺涛, 等. 农药残留分析前处理方法研究进展[J]. 食品与机械, 2014, 30(5): 229-304.
- Liu HL, Tong HR, Zeng YT, *et al.* Progress on pre-treatment methods for pesticides residue analysis [J]. *Food Mach*, 2014, 30(5): 299-304.
- [10] 袁烁, 曹之富, 韦美蔓, 等. 固相萃取-气相色谱法检测蔬菜中 8 种菊酯类农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(5): 1719-1725.
- Yuan S, Cao ZF, Wei MM, *et al.* Simultaneous determination of residues of 8 pyrethroid pesticides in vegetables with solid phase extraction-gas chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(5): 1719-1725.
- [11] Lehotay SJ. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: Collaborative study [J]. *J AOAC Int*, 2007, 90(2): 485-520.
- [12] Brewer WE. Disposable pipette extraction: US, 6566145 B2 [P]. 2003-5-20.
- [13] Brewer WE. Pipette tips for extraction, sample collection and sample cleanup and methods for their use: US, 2010/0081209 A1 [P]. 2010-4-1.
- [14] Bordin DC, Alves MN, De-Campos EG, *et al.* Disposable pipette tips extraction: Fundamentals, applications and state of the art [J]. *J Sep Sci*, 2016, 38(8): 1168-1672.
- [15] Podhorniak LV. The use of dispersive pipet extraction (DPX) tips for the sample cleanup of apples, pears, and oranges in the analysis of formetanate HCl [J]. *J AOAC Int*, 2014, 97(3): 942-945.
- [16] 林静佳. 应用 DPX 方法快速测定蔬菜中有机磷残留量[J]. 广州医药, 2010, 43(4): 57-60
- Lin JJ. GC determination of residual amounts of organophosphorus pesticides in vegetables with DPX [J]. *Guangzhou Med J*, 2010, 43(4): 57-60
- [17] 李凯, 刘永强, 张金玲, 等. DPX-Q 萃取吸管结合气相色谱/串联质谱法同时检测水果蔬菜中 102 种农药残留[J]. 分析试验室, 2015, 34(2): 236-242.
- Li K, Liu YQ, Zhang JL, *et al.* Application of DPX-Q tips for analysis of 102 pesticide residues in fruits and vegetables by GC-MS [J]. *Chin J Anal Lab*, 2015, 34(2): 236-242
- [18] Guan H, Brewer WE, Morgan SL. New approach to multiresidue pesticide determination in foods with high fat content using disposable pipette extraction (DPX) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57(22): 10531-10538.
- [19] Guan H, Brewer WE, Garris ST, *et al.* Disposable pipette extraction for the analysis of pesticides in fruit and vegetables using gas chromatography/mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(12): 1867-1874.
- [20] Guan H, Brewer WE, Garris ST, *et al.* Multiresidue analysis of pesticides in fruits and vegetables using disposable pipette extraction (DPX) and micro-luke method [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(10): 5973-5981.
- [21] Fernandes VC, Domingues VF, Mateus N, *et al.* Comparison of disposable pipette extraction and dispersive solid-phase extraction in the QuEChERS method for analysis of pesticides in strawberries [J]. *J Chromatogr Sci*, 2014, 52(10): 1339-1345.
- [22] Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbaher D, *et al.* Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce [J]. *J AOAC Int*, 2003, 86(2): 412-431.
- [23] 叶江雷, 金贵娥, 吴云辉, 等. QuEChERS 法提取净化结合气-质联法快速检测茶叶中农药残留[J]. 食品科学, 2013, 34(12): 265-271.
- Ye JL, Jin GE, Wu YH, *et al.* Rapid determination of pesticide residues in tea by QuEChERS and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) [J]. *Food Sci*, 2013, 34(12): 265-271.
- [24] NY/T 761-2008 中华人民共和国农业行业标准 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S]. GB/T 22286-2008 Agricultural industry Standards of the People's Republic of China-Pesticide multiresidue screen methods for determination of organophosphorus pesticides, organochlorine pesticides, pyrethroid pesticides and carbamate pesticides in vegetables and fruits [S].
- [25] GB/T 5009.218-2008 中华人民共和国国家标准 水果和蔬菜中多种农药残留量的测定[S]. GB/T 5009.218-2008 National Standards of the People's Republic of China-Determination of multi pesticide residues in fruits and vegetables [S].

(责任编辑: 武英华)

作者简介



张维益, 中级工程师, 主要研究方向为农药残留分析与食品质量检测。
E-mail: 75951354@qq.com



杨佳, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: yangjia@micro-sep.com