

改良 QuEChERS 法结合气相色谱串联质谱 测定果蔬中 20 种杀菌剂

谢建军^{1*}, 陈捷¹, 李菊², 袁震宇¹, 谢玉珊¹

(1. 广东出入境检验检疫局, 广州 510623;

2. 东莞出入境检验检疫局, 东莞 523000)

摘要: **目的** 建立果蔬中 20 种杀菌剂(三环唑、五氯硝基苯、啉霉胺、乙烯菌核利、百菌清、三唑酮、戊菌唑、腐霉利、三唑醇、多效唑、稻瘟灵、抑霉唑、咯菌腈、氟硅唑、腈菌唑、肟菌酯、丙环唑、咪鲜胺、腈苯唑、苯醚甲环唑)残留量的 QuEChERS-GC/MS 快速测定方法。**方法** 以生菜、毛瓜、葡萄、李子为原料, 样品经乙腈提取, PSA 粉 50.0 mg、Al₂O₃ 粉 50.0 mg 和 NH₂ 粉 30.0 mg 除杂净化后, 用 GC/MS 外标法定量。**结果** 三环唑等 20 种杀菌剂在 0.025~0.250 mg/L 的质量浓度范围内线性关系良好, 相关系数为 0.9974~1.0000。添加水平为 0.05、0.1、0.2 mg/kg 时, 除百菌清外, 其余 19 种杀菌剂平均回收率范围均处于 83%~112%之间, 相对标准偏差(RSD)小于 11.0%, 方法的检出限(LOD)为 0.2~11.8 μg/kg 之间。**结论** 本方法具有灵敏、快速、简便等特点, 能满足果蔬中三环唑等 20 种农药杀菌剂的检测要求。

关键词: 气相色谱/质谱法; QuEChERS; 杀菌剂; 残留测定

Determination of 20 kinds of fungicide residues in vegetables and fruits by gas chromatography-mass spectrometry combined modified QuEChERS method

XIE Jian-Jun^{1*}, CHEN Jie¹, LI Ju², YUAN Zhen-Yu¹, XIE Yu-Shan¹

(1. Guangdong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Guangzhou 510623, China;

2. Dongguan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dongguan 523000, China)

ABSTRACT: Objective To develop a QuEChERS method combined with gas chromatography mass spectrometry (GC/MS) for the determination of 20 kinds of fungicide residues (tricyclazole, quintozene, pyrimethanil, vinclozolin, chlorothalonil, triadimefon, penconazole, procymidone, triadimenol, paclobutrazol, isoprothiolane, imazalil, fludioxonil, flusilazole, myclobutanil, trifloxystrobin, propiconazol, prochloraz, fenbuconazole and difenoconazole) in vegetables and fruits. **Methods** Twenty kinds of fungicides residues were extracted from the samples (lettuce, hairy squash, grape and plum) with acetonitrile, and then detected by GC/MS with external standard method after being cleaned up with three sorbents (PSA 50.0 mg, Al₂O₃ 50.0 mg and NH₂ 30.0 mg). **Results** The method showed a good linearity over the range of 0.025~0.250 mg/L with correlation coefficients of 0.9974~1.0000. The recoveries of fungicides, except Chlorothalonil, were in the range of 83%~112% with the spiked levels of 0.05, 0.1 and 0.2 mg/kg into four vegetables and fruits matrixes, and the relative standard deviations (RSDs) were almost not more than 11.0%. The limits of detections (LODs)

基金项目: 广东出入境检验检疫局项目(2009GDK43)

Fund: Supported by the Guangdong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau (2009GDK43)

*通讯作者: 谢建军, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为农药残留分析。E-mail: jianjunxj@yaho.com.cn

*Corresponding author: XIE Jian-Jun, Senior Engineer, Guangdong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.66, Huacheng Road, Tianhe District, Guangzhou 510623, China. E-mail: jianjunxj@yaho.com.cn

were in the range of 0.2~11.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. **Conclusion** The method is sensitive, rapid and simple, and can be used for the determination of 20 kinds of fungicides residues in vegetables and fruits.

KEY WORDS: gas chromatography-mass spectrometry; QuEChERS; fungicides; residue detection

1 引言

杀菌剂是用于防治由各种病原微生物引起的植物病害的一类农药。但大量杀菌剂的使用导致了严重的农药残留问题, 其中有些杀菌剂残留严重威胁着人体健康, 即使是少量的农药残留也可能导致癌症以及一些神经系统和生殖系统疾病的发生^[1-3]。2009年至2011年世界绿色和平组织在中国北京、上海和广州对多家超市及农贸市场进行随机抽查, 发现常见蔬菜水果的农药残留问题非常严重, 45份样品中竟然检测出50种农药, 数量之多让人担忧, 而其中更不乏世界卫生组织认定的高毒农药, 及具有潜在致癌作用和导致内分泌系统紊乱的农药, 其中就包括腐霉利、三唑酮、三唑醇、咪鲜胺等^[4-6]。目前, 许多国家和组织已经明确规定了这类农药在水果蔬菜中的最高残留限量, 如食品法典委员会(CAC)规定三唑酮的最大残留限量(MRL)为: 苹果 0.3 mg/kg, 草莓 0.7 mg/kg, 番茄 0.2 mg/kg; 欧盟(EU)规定三环唑的最大残留限量为: 葡萄 0.05 mg/kg, 李子 0.05 mg/kg, 菠菜 0.05 mg/kg; 日本“肯定列表制度”中规定葡萄中戊菌唑、三唑醇和苯醚甲环唑最大残留限量分别为 0.2、0.5、0.5 mg/kg^[7,8]。近年来, 世界各国对进出口农产品中农药残留的检测项目不断增加, 最大残留限量大幅度降低, 限量标准日趋严格。我国国家质量监督检验检疫总局也将蔬菜中三环唑、三唑醇、腐霉利等杀菌剂残留列为重点监控项目之一。而如何在有限的资源配置下节约人力、物力, 提高工作效率, 是农药残留检测人员面临的问题。在我国关于此 20 种杀菌剂(三环唑、五氯硝基苯、嘧霉胺、乙烯菌核利、百菌清、三唑酮、戊菌唑、腐霉利、三唑醇、多效唑、稻瘟灵、抑霉唑、咯菌腈、氟硅唑、腈菌唑、肟菌酯、丙环唑、咪鲜胺、腈苯唑、苯醚甲环唑)有些有各自单项检测的国家标准、行业标准或农业标准, 个别多残留检测方法依然采用传统的方法, 存在操作步骤多、溶剂消耗量大、效率低的问题, 个别文献报道多是参照 QuEChERS 方法, 尚未发现使用中性氧化铝粉作为吸附剂的报道, 也没有查到 PSA 粉、 Al_2O_3 粉和 NH_2 粉组合的基于 QuEChERS 方法进行改良的适合这 20 种新颖杀菌剂的同时、快速、简便的检测方法^[9-20]。因此, 本文在 2007 年 Pay á 方法的基

础上^[17], 通过对 5 种净化吸附剂进行筛选, 确定吸附剂的种类和用量, 建立改良的 QuEChERS 前处理净化方法, 建立同时检测水果蔬菜中 20 种杀菌剂的气相色谱/质谱(GC/MS)方法。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪, 5973N 质谱仪(美国 Agilent 公司); IKA Ms 3 basic 涡旋振荡器(德国 IKA 公司); Turbovap LV 氮气吹干浓缩仪(美国 Zymark 公司); Supelco Visiprep DL 24 位固相萃取装置(美国 Supelco 公司); Heidolph promax 2020 水平振荡仪(德国 Heidolph 公司); Milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司)。

乙腈、乙酸乙酯为色谱纯, 无水硫酸镁、氯化钠均为分析纯。PSA(乙二胺-N-丙基硅烷, 粒度 40~63 μm)粉购于 CNW Technologies 公司; C_{18} (40~60 目)、石墨化碳黑(GCB, 120~400 目)、中性氧化铝粉(Al_2O_3 , 100~200 目)、氨基粉(NH_2 , 40~63 μm)均购于北京振翔工贸有限公司; 柠檬酸钠二水合物(99.0%)购于 Alfa Aesar 公司, 倍半水合柠檬酸二钠(99.0%)购于 Sigma-aldrich 公司; 三环唑、五氯硝基苯、嘧霉胺、乙烯菌核利、百菌清、三唑酮、戊菌唑、腐霉利、三唑醇、多效唑、稻瘟灵、抑霉唑、咯菌腈、氟硅唑、腈菌唑、肟菌酯、丙环唑、咪鲜胺、腈苯唑、苯醚甲环唑有效成分含量大于 96.0%, 均购自德国 Dr.Ehrenstorfer 公司。生菜、毛瓜、葡萄和李子购自当地某大型超市。

2.2 标准溶液的配制

准确称取适量 20 种杀菌剂标准品, 分别置于 25 mL 容量瓶中, 用乙酸乙酯溶解并定容, 分别配制成 1.0 g/L 的标准储备液, $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中保存。使用前根据需要将标准储备液稀释成适当浓度的标准工作液, 现配现用。

2.3 样品处理

2.3.1 提取

称取 10 g(精确至 0.01 g)试样于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 乙腈, 涡旋 1 min 后加入 4.0 g 无水硫酸镁、1.0 g 氯化钠、1.0 g 柠檬酸钠和 0.5 g 倍半水合柠檬酸二

钠, 迅速振荡, 置于水平振荡器中振荡5.0 min, 以4500 r/min离心5.0 min, 待净化。

2.3.2 净化

取1 mL上清液于1.5 mL高速离心管中, 加入150 mg无水硫酸镁、50 mg PSA、50 mg Al₂O₃粉、30 mg NH₂粉, 涡旋1 min, 以12000 r/min离心10 min后取0.8 mL上清液于带刻度试管中, 置于氮吹仪中用氮气吹至近干, 用乙酸乙酯定容至0.8 mL, 过0.22 μm滤膜于气相进样瓶中, 待气相色谱质谱联用仪(GC/MS)测定。

2.4 色谱与质谱条件

2.4.1 气相色谱(GC)条件

色谱柱: Agilent DB-XLB毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 升温程序: 80 °C保持1.5 min, 以30 °C/min速率升至220 °C, 再以5 °C/min升至260 °C, 保持5.0 min, 以5 °C/min升温至280 °C, 保持10 min, 总运行时间30.0 min; 进样口温度: 270 °C, 载气: 氮气(99.999%以上), 流速1.5 mL/min; 进样量: 1.0 μL; 进样模式: 脉冲无分流进样; 溶剂延迟时间: 5 min。

2.4.2 质谱(MS)条件

离子源: 电喷雾电离源(EI); 离子源温度: 230 °C; 电离能量: 70 eV; 传输线温度: 280 °C; 扫描方式: 选择离子监测(SIM)。

3 结果与讨论

3.1 吸附剂的选择优化

由于 QuEChERS 文献报道方法主要使用 PSA、C₁₈和 GCB 吸附剂来去除提取液中的干扰基质, 而有些杀菌剂在 C₁₈ 或 GCB 吸附剂中损失较多, 故通过研究其它吸附剂达到较好的回收和净化的目的。本实验采用回收试验法筛选吸附剂的种类和用量, 分别称取 PSA 粉、C₁₈ 粉、GCB、Al₂O₃ 粉和 NH₂ 粉于 1.5 mL 高速离心管中, 每种吸附剂分别称取 50、100、150 mg 三个水平, 加入 0.1 mg/L 的 20 种杀菌剂混合标准溶液, 涡旋 1 min, 静置 10 min 后, 以 12000 r/min 离心 10 min, 取上清液过 0.22 μm 滤膜, 经过 GC/MS 分析, 结果见表 1。

表 1 3 种不同用量吸附剂对 20 种杀菌剂回收率的影响
Table 1 Recoveries of 20 kinds of fungicides treated with three different amounts of sorbents

杀菌剂	PSA			Al ₂ O ₃			NH ₂		
	50 mg	100 mg	150 mg	50 mg	100 mg	150 mg	50 mg	100 mg	150 mg
三环唑	116	125	118	103	101	104	104	103	106
五氯硝基苯	84	91	89	97	104	103	99	102	107
啞霉胺	92	94	81	98	99	104	94	86	92
乙烯菌核利	104	109	101	101	101	106	99	94	94
百菌清	77	65	47	103	109	116	62	38	26
三唑酮	102	107	99	98	98	99	101	101	97
戊菌唑	100	104	97	99	94	99	103	98	103
腐霉利	97	100	94	99	101	103	102	101	104
三唑醇	101	99	95	92	72	82	94	92	94
多效唑	104	109	100	110	88	107	109	95	113
稻瘟灵	108	111	103	103	101	107	102	101	102
抑霉唑	100	102	94	98	76	88	109	97	110
咯菌腈	89	87	83	105	96	103	97	92	95
氟硅唑	97	101	92	103	98	104	108	102	109
腈菌唑	99	102	96	101	94	100	105	99	103
肟菌酯	98	102	96	10	99	103	104	100	106
丙环唑	109	115	103	107	104	108	108	105	116
咪鲜胺	102	105	110	99	95	98	112	104	106
腈苯唑	112	116	104	100	94	105	108	100	104
苯醚甲环唑	93	97	83	110	101	103	107	97	108

结果发现, C_{18} 吸附剂对咪鲜胺、抑霉唑和五氯硝基苯三种杀菌剂的影响比较大, 在 C_{18} 吸附剂存在的情况下, 20 种杀菌剂中咪鲜胺、抑霉唑和五氯硝基苯的回收率数值偏低, 回收率低于 80%; 其余 17 种杀菌剂的回收率在 80%~130% 之间。GCB 吸附剂对咪鲜胺、咯菌腈、抑霉唑和百菌清的吸附很强, 这 4 种杀菌剂的回收率为零, 苯醚甲环唑、腈苯唑、啉霉胺和五氯硝基苯的回收率也很低, 低于 60%, 其余 12 种杀菌剂的回收率在 80%~110% 间。PSA、 Al_2O_3 和 NH_2 粉的添加回收率, 除百菌清的回收率稍低外, 其余杀菌剂的回收率都在 80%~110%。得到以上数据后, 将 PSA、 Al_2O_3 和 NH_2 粉按一定重量混合, 再用同样的回收实验方法进行筛选, 结果发现在 PSA 粉 50.0 mg、 Al_2O_3 粉 50.0 mg 和 NH_2 粉 30.0 mg 混合时, 20 种杀菌剂回收率除百菌清的回收率稍低为 51%, 其余 19 种杀菌剂的回收率都在 87%~110% 之间, 故选择该三种吸附剂的此种组合进行下面的回收率及精密度实验。

3.2 方法的线性关系与检出限

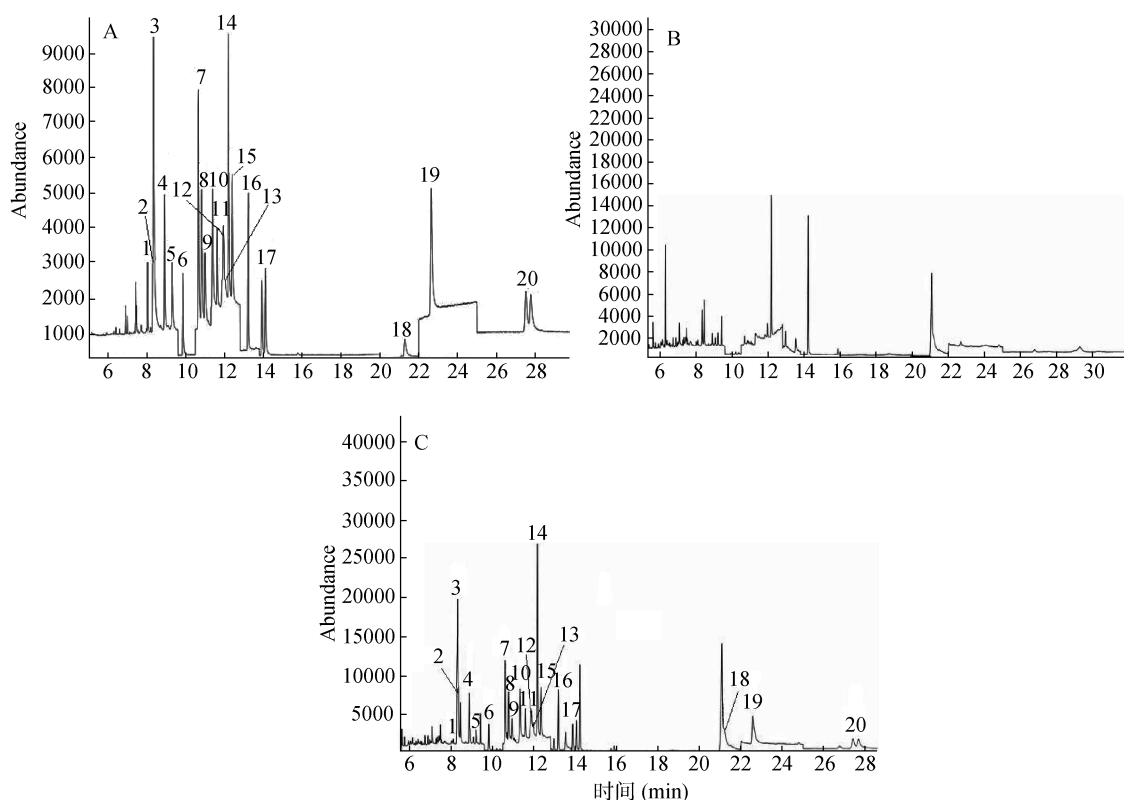
为了消除基质效应, 采用空白基质溶液配制 20 种杀菌剂混合标准工作液, 配制成浓度分别为 0.025、0.05、0.1、0.2、0.25 mg/L 的标准工作溶液, 按 2.5 中 GC/MS 条件进样测定。以峰面积 Y 为纵坐标, 质量浓度 X (mg/L) 为横坐标, 绘制标准工作曲线, 得到其相关线性方程。由表 2 可以看出, 20 种杀菌剂在 0.025~0.25 mg/L 范围内线性关系良好, 相关系数 R^2 达到 0.9974~1.0000。以生菜空白基质配制的标准曲线线性方程和相关系数见表 2, 标准的选择离子质谱图见图 1。

3.3 方法的回收率及精密度

按照 2.3 提取和净化步骤, 测定方法的回收率和精密度。向生菜、毛瓜、葡萄和李子空白样品中分别添加 0.05、0.1、0.2 mg/kg 三个水平的标准工作液, 每个添加水平重复 6 次, 计算该 20 种杀菌剂的平均回收率和相对标准偏差。现以葡萄为例, 结果见表 3。

表 2 20 种杀菌剂的保留时间、质谱参数、检出限、线性方程和相关系数
Table 2 Retention time, GC/MS parameters, detection limits, linear equations and related coefficients of 20 kinds of fungicides

杀菌剂	保留时间 (min)	质谱参数 (m/z)			检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	线性方程	相关系数 R^2
		定量离子	定性离子				
三环唑	8.068	161	162	189	11.8	$Y=39.1X+8980$	0.9986
五氯硝基苯	8.308	198	199	200	2.8	$Y=2400X+2740$	0.9996
啉霉胺	8.317	237	295	249	0.2	$Y=183X-454$	0.9997
乙烯菌核利	8.925	285	212	198	0.5	$Y=274X+31.9$	0.9990
百菌清	9.301	266	264	268	5.0	$Y=373X-6680$	0.9974
三唑酮	9.882	208	293	181	2.0	$Y=386X-325$	1.0000
戊菌唑	10.676	248	161	159	0.4	$Y=874X+792$	1.0000
腐霉利	10.845	283	285	255	1.4	$Y=422X+667$	1.0000
三唑醇	10.855	112	168	130	2.7	$Y=304X-2170$	0.9982
多效唑	11.406	236	238	167	0.6	$Y=844X+544$	0.9980
稻瘟灵	11.680	290	231	204	1.6	$Y=213X+277$	0.9998
抑霉唑	11.876	215	173	217	6.7	$Y=279X+834$	0.9985
咯菌腈	11.95	248	127	154	0.5	$Y=884X+67.8$	0.9987
氟硅唑	12.246	233	206	315	0.2	$Y=1600X-68.2$	1.0000
腈菌唑	12.431	179	288	150	1.6	$Y=713X+1490$	0.9991
肟菌酯	13.267	116	131	222	1.7	$Y=624X+620$	1.0000
丙环唑	14.145	259	173	261	2.7	$Y=234X+491$	0.9996
咪鲜胺	21.348	180	308	310	1.0	$Y=266X-1290$	0.9977
腈苯唑	22.712	129	198	125	4.2	$Y=1140X+4140$	1.0000
苯醚甲环唑	27.631	265	323	325	10.0	$Y=300X-12$	0.9996



1)三环唑; 2)嘧霉胺; 3)五氯硝基苯; 4)乙烯菌核利; 5)百菌清; 6)三唑酮; 7)戊菌唑; 8)腐霉利; 9)三唑醇; 10)多效唑; 11)稻瘟灵; 12)抑霉唑; 13)咯菌腈; 14)氟硅唑; 15)腈菌唑; 16)肟菌酯; 17)丙环唑; 18)咪鲜胺; 19)腈苯唑; 20)苯醚甲环唑

图1 20种杀菌剂标准(A, 0.1 mg/kg)、空白样品(B)和添加0.1 mg/kg标准工作液的葡萄样品(C)选择离子质谱图
Fig.1 SIM chromatograms of 20 kinds of fungicides standard solutions (A, 0.1 mg/kg), grape blank (B) and grape spiked with twenty fungicide standards (C, 0.1 mg/kg)

表3 葡萄中不同添加水平下20种杀菌剂的回收率和精密度结果(n=6)
Table 3 Recoveries and RSDs of 20 kinds of fungicides spiked in grape (n=6)

杀菌剂	0.05 mg/kg			0.1 mg/kg			0.2 mg/kg		
	检测值 (mg/kg)	平均回收率 (%)	RSD (%)	检测值 (mg/kg)	平均回收率 (%)	RSD (%)	检测值 (mg/kg)	平均回收率 (%)	RSD (%)
三环唑	0.476	95	11.0	0.950	95	10.3	1.856	93	7.8
五氯硝基苯	0.488	98	3.7	0.944	94	5.4	1.903	95	2.8
嘧霉胺	0.438	88	3.1	0.834	83	3.4	1.652	83	6.1
乙烯菌核利	0.509	102	4.6	0.967	97	2.0	1.934	97	5.1
百菌清	0.183	37	0.7	0.194	19	0.6	0.366	18	1.6
三唑酮	0.515	103	5.4	0.972	97	1.9	1.926	96	4.7
戊菌唑	0.527	105	6.3	0.980	98	1.9	1.910	95	4.7
腐霉利	0.526	105	5.5	0.993	99	2.3	1.889	97	5.1
三唑醇	0.531	106	3.0	0.993	99	3.7	1.944	92	1.6
多效唑	0.502	100	5.8	1.003	102	4.3	1.839	96	5.6
稻瘟灵	0.527	105	5.5	0.999	99	2.7	1.928	96	4.3
抑霉唑	0.534	107	4.0	1.020	102	3.2	1.927	94	4.1
咯菌腈	0.489	98	5.7	0.963	96	3.6	1.816	91	4.7
氟硅唑	0.528	106	4.9	1.007	101	2.0	1.946	97	4.5
腈菌唑	0.551	110	7.5	1.064	106	3.1	2.016	101	5.9
肟菌酯	0.557	111	4.4	1.039	104	2.1	2.039	102	4.8
丙环唑	0.558	112	10.9	1.032	103	2.5	1.914	96	4.3
咪鲜胺	0.526	105	7.8	1.015	101	1.8	1.975	99	2.5
腈苯唑	0.540	108	6.7	1.002	100	3.3	1.990	99	5.4
苯醚甲环唑	0.506	101	3.0	0.973	97	3.2	1.948	97	5.5

结果表明,除了百菌清回收率较低(低于 37%外)其余 19 种杀菌剂的平均回收率均处于 83%~112%之间,相对标准偏差均小于 11.0%。葡萄空白样品和添加 0.1 mg/kg 20 种杀菌剂标准工作液的选择离子质谱图见图 1。

3.4 实际样品的测定

用所建立方法检测了 247 个蔬菜和水果样品中的多种杀菌剂残留,发现腈菌唑阳性样品 3 个、三唑醇阳性样品 1 个、丙环唑阳性样品 6 个,其余均为阴性。

4 结 论

本文用改进的 QuEChERS 方法结合 GC/MS 法建立了果蔬中 20 种新型杀菌剂(三环唑、五氯硝基苯、嘧霉胺、乙烯菌核利、百菌清、三唑酮、戊菌唑、腐霉利、三唑醇、多效唑、稻瘟灵、抑霉唑、咯菌腈、氟硅唑、腈菌唑、肟菌酯、丙环唑、咪鲜胺、腈苯唑、苯醚甲环唑)残留量的同时,快速测定方法。样品用乙腈提取,经 PSA 粉 50.0 mg、 Al_2O_3 粉 50.0 mg 和 NH_2 粉 30.0 mg 吸附杂质净化后,用 GC/MS 外标法定量。结果表明添加水平为 0.050~0.200 mg/kg 时,除百菌清外,三环唑等 19 种杀菌剂在生菜、葡萄、毛瓜、李子中平均回收率处于 83%~112%之间,相对标准偏差(RSD)小于 11.0%,检出限(LOD)在 0.2~11.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。本方法具有灵敏、快速、简便等特点,能满足蔬菜和水果中这 20 种新型杀菌剂的同时检测要求,值得推广应用。

参考文献

- [1] 刘长令. 世界农药大全-杀菌剂卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
Liu CL. Pesticides in world - fungicides [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [2] 陈佳鹏, 林刚, 周宝森. 农药暴露与女性乳腺癌的相关性研究[J]. 中国公共卫生, 2004, 20(3): 289-290.
Chen JP, Lin G, Zhou BS. Correlation between pesticides exposure and morbidity and mortality of breast cancer [J]. Chin J Public Health, 2004, 20(3): 289-290.
- [3] 孔庆喜, 姚宝玉, 胡翠清. 农药的致癌性评价[J]. 农药科学与管理, 2005, 26(7): 26-28.
Kong QX, Yao BY, Hu CQ. Evaluation of pesticide carcinogenicity [J]. Pestic Sci Admin, 2005, 26(7): 26-28.
- [4] 世界绿色和平组织. 2009 年绿色和平农药残留检测报告 [EB/OL]. (2012-09-01)[2012-11-05]. <http://www.greenpeace.org/china/zh/publications/reports/food-agriculture/2009/pesticide-report> 2009/.
- [5] 世界绿色和平组织. 2010 年 10 月绿色和平超市农药残留检测报告 [EB/OL]. (2012-09-01)[2012-11-05]. <http://www.greenpeace.org/china/zh/publications/reports/food-agriculture/2010/pesticide-2010-end-rpt/>.
- [6] 世界绿色和平组织. 2011 年 10 月绿色和平超市农药残留检测报告 [EB/OL]. (2012-09-01)[2012-11-05]. <http://www.greenpeace.org/china/zh/publications/reports/food-agriculture/2012/pesticide-testing-end2011/>.
- [7] Pesticide Residues in Food and Feed [EB/OL]. [2012-11-05]. <http://www.codexalimentarius.net/pestres/data/pesticides/index.html>.
- [8] Pesticides Residues [EB/OL]. [2012-11-05]. http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=substance.selection.
- [9] 王鲁梅, 刘维屏, 马云, 等. 农药的内分泌干扰研究[J]. 环境化学, 2006, 25(3): 326-330.
Wang LM, Liu WP, Ma Y, et al. Study on endocrine disruption of pesticides [J]. Chin J Envir Chem, 2006, 25(3): 326-330.
- [10] 沈伟健, 毛应民, 吴斌, 等. 气相色谱-正化学源-质谱联用技术测定葡萄和葡萄酒中多种唑类杀菌剂的残留量[J]. 分析化学, 2010, 38(7): 941-947.
Shen WJ, Mao YM, Wu B, et al. Determination of multiple azoles in grape and red wine by gas chromatography - positive chemical ionization mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2010, 38(7): 941-947.
- [11] 沈伟健, 余可垚, 桂茜雯, 等. 分散固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 107 种农药的残留量[J]. 色谱, 2009, 27(4): 391-400.
Shen WJ, Yu KY, Gui QW, et al. Determination of 107 pesticide residues in vegetables using off-line dispersive solid-phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2009, 27(4): 391-400.
- [12] 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: 412-431.

- [13] Lehotay SJ, Mastovsk AK, Lightfield AR. Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticides in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables [J]. *JAOAC Int*, 2005, 88(2): 615–629.
- [14] Lehotay SJ, De Kok A, Hiemstra M, *et al.* Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection [J]. *JAOAC Int*, 2005, 88(2): 595–614.
- [15] 幸让新, 马菁, 刘娅, 等. QuEChERS 方法在农产品农药残留分析中的应用进展[J]. *保鲜与加工*, 2009, (3): 47–50.
Xing RX, Ma J, Liu Y, *et al.* Application progress of QuEChERS method of pesticide residues in agricultural products [J]. *Stor Process*, 2009, (3): 47–50.
- [16] 刘亚伟, 董一威, 孙宝利, 等. QuEChERS 在食品中农药多残留检测的应用研究进展[J]. *食品科学*, 2009, 30(9): 285–289.
Liu YW, Dong YW, Sun BL, *et al.* Summary of application of QuEChERS method in multi-residue determination of pesticides in food [J]. *Food Sci*, 2009, 30(9): 285–289.
- [17] Payá P, Anastassiades M, Mack D, *et al.* Analysis of pesticide residues using the quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in combination with gas and liquid chromatography and tandem mass spectrometric detection [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 389(6): 1697–1714.
- [18] GB/T 5009.136-2003 植物性食品中五氯硝基苯残留量的测定[S].
GB/T 5009.136-2003 Determination of quintozene residues in vegetable foods [S].
- [19] NY/T 1455-2007 水果中腈菌唑残留量的测定-气相色谱法[S].
NY/T 1455-2007 Determination of myclobutanil residue in fruits by gas chromatogram [S].
- [20] SN/T 1624-2009 进出口蔬菜和水果中啞霉胺、啞菌胺、腈菌唑及啞菌酯残留量检验方法[S].
SN/T 1624-2009 Determination of pyrimethanil, mepanipyrim, myclobutanil, azoxystrobin residues in foods for import and export—GC-MS method [S].

(责任编辑: 赵静)

作者简介



谢建军, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为农药残留分析。

E-mail: jianjunxjj@yahoo.com.cn