

凝胶渗透色谱-高效液相色谱串联质谱法测定 咸鱼中7种有机磷农药

李永刚, 毛燕妮, 陈子亮, 刘 潇, 罗 苹, 周 妍, 闻 胜*

(应用毒理湖北省重点实验室(湖北省疾病预防控制中心), 武汉 430079)

摘 要: **目的** 建立咸鱼中丙溴磷、毒死蜱、马拉硫磷、亚胺硫磷、三唑磷、敌百虫和乐果等7种有机磷农药的凝胶渗透色谱-高效液相色谱串联质谱测定法。**方法** 咸鱼样品经环己烷-乙酸乙酯(1:1, v:v)提取后, 经凝胶渗透色谱仪净化, 再使用 Extend-C₁₈ 色谱柱分离, 采用电喷雾离子化源, 以多反应监测(MRM)方式分析, 正离子化模式进行检测。**结果** 7种有机磷农药在2.5~100 µg/kg 线性范围内的相关系数良好, 其检出限在0.05~0.20 µg/kg 之间。该方法加标回收率为70.9%~116.6%, 相对标准偏差为2.7%~13.8%(n=6)。**结论** 本方法具有提取效率高, 净化效果好, 准确灵敏和快速等优点, 适用于咸鱼中有机磷农药残留检测, 符合实际工作需要。

关键词: 高效液相色谱-质谱; 凝胶渗透色谱; 有机磷农药; 咸鱼

Determination of seven organophosphate pesticide residues in salted fish by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with gel permeation chromatography

LI Yong-Gang, MAO Yan-Ni, CHEN Zi-Liang, LIU Xiao, LUO Ping, ZHOU Yan, WEN Sheng*

(Hubei Provincial Key Laboratory for Applied Toxicology (Hubei Provincial Center for Disease Control and Prevention),
Wuhan 430079, China)

ABSTRACT: Objective A tandem mass spectrometry-liquid chromatography separation systems (HPLC-MS-MS) method was developed for the determination of 7 organophosphate pesticide residues (profenofos, chlorpyrifos, malathion, phosmet, triazophos, trichlorphon, and dimethoate) in salted fish. **Methods** Homogenized samples were extracted with cyclohexane-ethylacetate(1:1, v:v), purified by gel permeation chromatography, separated by Extend-C₁₈ column, and determined by electrospray ionization in positive mode under multiple reactions monitoring (MRM). **Results** The calibration curve showed a good linearity in the range of 2.5~100 µg/kg, the detection limits for 7 pesticides were 0.05~0.20 µg/kg, the recoveries at 3 spiked levels were 70.9%~116.6%, and RSDs were between 2.7%~13.8% (n=6). **Conclusion** This method is simple, effective, and sensitive, which is suitable for the determination and confirmation of the 7 organophosphate pesticide residues in salted fish.

KEY WORDS: high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; gel permeation chromatography; organophosphate pesticide residues; salted fish

基金项目: 环保公益性行业科研专项(201309046)、湖北省卫生厅青年人才项目(QJX-2010-33)、湖北省卫生厅重点项目(JX4A10)

Fund: Supported by the Special Fund for Environmental Scientific Research in the Public Interest (201309046), the Special Foundation for Young Scientists of Department of Health of Hubei Province (QJX-2010-33) and the Important Foundation of Department of Health of Hubei Province (JX4A10)

*通讯作者: 闻胜, 副研究员, 主要研究方向为持久性有机污染物、食品安全。E-mail: wenshenggy@aliyun.com

*Corresponding author: WEN Sheng, Associate Professor, Hubei Provincial Centre for Disease Control and Prevention, Wuhan 430079, China. E-mail: wenshenggy@aliyun.com

1 引 言

农药残留是当前食品安全面临的主要问题之一, 食品中超标的农药残留严重影响人们的身体健康。据媒体报道, 在咸鱼加工销售过程中, 不法商贩常用有机磷农药喷淋、浸泡咸鱼来防治蚊蝇和蛆虫, 严重威胁人们的健康。目前可能使用的有机磷农药主要为以下 7 种(见表 1)。有机磷农药的检测方法主要有分光光度法^[1,2]、荧光法^[3]、电化学法^[4]、气相色谱法^[5-8]、液相色谱法^[9,10]、气质联用法^[11-14]、液质联用法^[15,16]等。现阶段, 对咸鱼中有机磷农药的检测, 多为气相色谱、气质联用法^[17, 18], 国标中关于鱼类制品中有机磷农药的检测方法也是气相色谱法, 而液质联用的相关报道较少。但是在分析中, 有机磷农药, 特别是敌百虫的热稳定性差, 采用气相色谱和气质联用检测容易分解, 生成三氯乙醛和磷酸二甲酯, 影响检测结果的准确性^[19]。采用液相色谱检测时, 由于分析过程中基质干扰大, 对待测目标物的定性有一定偏差。液相色谱质谱串联能够更为准确的定性, 同时, 由于咸鱼样品中的油脂含量比较高, 杂质成分较为复杂, 目前常用的固相萃取柱除脂、净化效果不太理想。而凝胶渗透色谱能够有效地除去样品中脂类、色素等杂质^[14,20], 且操作简单。因此, 本研究采用有机溶剂萃

取、凝胶渗透色谱仪净化、液相色谱质谱联用仪快速检测咸鱼中有机磷农药残留。

2 材料与方法

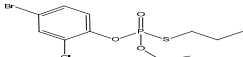
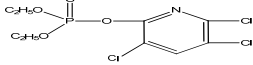
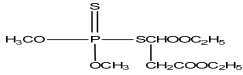
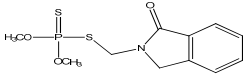
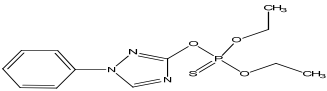
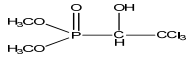
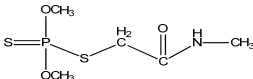
2.1 仪器与试剂

Agilent 1200SL-QQQ6460 液相色谱-串联质谱联用仪(美国 Agilent 公司), 配有自动进样器、电喷雾离子源; PRO200 均质机(美国 PRO 公司); Direct-Q5 超纯水器(美国 Millipore 公司); Z383K 离心机(德国 Hermle 公司); 全自动凝胶渗透色谱净化在线定量浓缩仪(GPC, 德国 LCTech 公司)。GPC 柱子的填料为 Bio Beads S-X3(200 目~400 目), 装于 ID 25 mm, OD 40 mm 规格的柱子中, N-EVAP 116 氮吹仪(美国 Organomation Associates 公司); BT 125D 天平(德国 Sartorius 公司)。

丙溴磷、毒死蜱、马拉硫磷、亚胺硫磷、三唑磷、敌百虫、乐果的标准品购于德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司, 乙腈、乙酸铵、乙酸乙酯、环己烷为色谱纯级别, 均购于美国 TEDIA 试剂公司。

准确称取适量标准品, 用乙腈溶解并定容至 100 mL, 配制成 1000 μg/L 的储备液。用阴性样品添加标准品作基质添加校正曲线, 浓度分别为 2.5、10、20、50、100 μg/kg。

表 1 7 种有机磷农药的化合物信息
Table 1 Main information of seven organophosphorus pesticides

化合物	英文名	CAS	分子量	结构式
丙溴磷	profenofos	41198-08-08-7	373.63	
毒死蜱	chlorpyrifos	2921-88-2	350.5	
马拉硫磷	malathion	330.358	330.36	
亚胺硫磷	phosmet	732-11-6	317.33	
三唑磷	triazophos	24017-47-8	313.3125	
敌百虫	trichlorphon	257.45	257.44	
乐果	dimethoate	229.12	228.26	

2.2 样品处理

称取 5 g 左右(精确到 0.01 g)粉碎好的咸鱼样品于 50 mL 塑料离心管内,加入 5 g 无水硫酸钠和 20 mL 环己烷-乙酸乙酯(1:1, v:v)后,在 10000 r/min 的条件下均质 2 min,振荡提取 20 min 后,5000 r/min 离心 10 min,取出上清液至刻度管内,35~40 ℃氮吹。残渣按照上述步骤再提取一次,合并提取液氮吹至 1 mL 左右,加入环己烷-乙酸乙酯定容至 10 mL,过 0.45 μm 滤膜后(滤后体积大于 7 mL),待凝胶色谱(GPC)净化。

GPC 的流动相为乙酸乙酯-环己烷(1:1, v:v),流速 5 mL/min,收集 22~32 min 流出物 50 mL。在 35 ℃的条件下,用旋转蒸发仪蒸发至近 1 mL,然后转移至进样瓶内氮吹,分别用 1 mL 乙酸乙酯-环己烷清洗旋蒸瓶三次,合并后氮气吹干;加入 0.5 mL 乙腈涡旋 1 min,再加入 5 mmol/L 乙酸铵-0.1%甲酸的水溶液定容至 1 mL,供液相色谱质谱联用仪测定。

2.3 液相色谱和质谱条件

液相色谱柱为安捷伦 Extend-C₁₈(2.1×100 mm, 1.8 μm);流动相 A 为乙腈, B 为 5 mmol/L 乙酸铵-0.1%甲酸缓冲溶液,梯度(B 相): 0~3 min: 80%,

3~5 min: 80%~10%, 5~7 min: 10%, 7~9.5 min: 10%~80%, 9.5~16 min: 80%;柱温 40 ℃;进样量 10 μL;流速为 0.25 mL/min。

质谱参数为:离子源:电喷雾离子源(ESI),正离子模式,检测模式为多反应监测(MRM);干燥气温度为 300 ℃,干燥气流量为 7 mL/min,雾化器压力为 40 psi,鞘流气温度为 300 ℃,鞘流气流量为 10 L/min,毛细管电压 3000 V,喷嘴电压 500 V。具体参数如表 2。

3 结果与讨论

3.1 样品前处理条件选择

不同基质的样品采取的提取溶液存在差异。咸鱼含油脂比较多,相对于甲醇、乙腈,乙酸乙酯-环己烷体系能够更充分地提取油脂,更有利于农药的提取。试验证明,超声提取 30 min 时,样品的回收率低于 30%,且超声时间过长会导致温度升高,影响实验结果,故本实验选用振荡提取。通过实验发现,振荡 20 min 提取率趋于稳定,可达到 90%以上。旋蒸与氮吹的温度控制在 35~40 ℃最佳,温度太低氮吹效率不高;而农药在高温下易分解,一旦温度高于 40 ℃,7 种农药的回收率明显偏低。

表 2 7 种有机磷农药的质谱参数
Table 2 Main parameters of seven organophosphate pesticides

化合物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碎裂电压/V	碰撞能量/eV	驻留时间/ms	离子源模式
丙溴磷	374.9	346	115	9	20	正模式
	374.9	304.9	115	17	20	正模式
毒死蜱	350	197.9	100	13	20	正模式
	350	97	100	29	20	正模式
马拉硫磷	331.3	127.1	80	9	20	正模式
	331.3	99	80	21	20	正模式
亚胺硫磷	318	160.1	70	9	20	正模式
	318	133.1	70	40	20	正模式
三唑磷	314.2	162.1	110	13	20	正模式
	314.2	119.1	110	37	20	正模式
敌百虫	257.1	221	105	5	20	正模式
	257.1	109	105	13	20	正模式
乐果	230.2	199	80	5	20	正模式
	230.2	125	80	17	20	正模式

3.2 GPC 条件讨论

GPC 净化可有效去除样品中的脂类、色素、蛋白质等大分子干扰物,常用于脂肪含量较高的动物源性食品的净化。本实验选用7种有机磷农药中分子量最高的丙溴磷(373.9)与分子量最小的乐果(229.2)在 GPC 波长为 254 nm 的条件下进样,经过紫外检测器得到的图谱见图 1。可以看出,从 22 min 开始,丙溴磷与乐果基本同时流出,收集 22~32 min 内的 50 mL 流出液,用旋转蒸发仪旋干后上机。结果显示采用 GPC 即能有效去除油脂、色素等大分子物质,又能保证回收率,非常适合咸鱼中有机磷农药的检测。

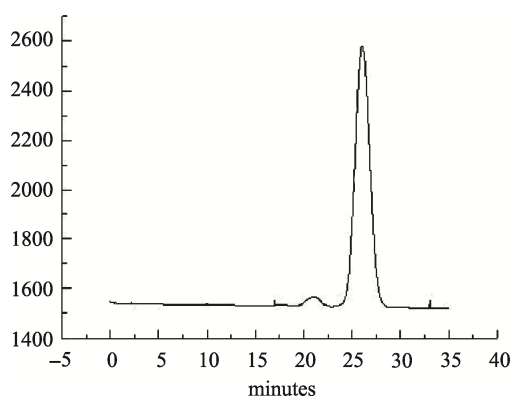


图1 丙溴磷与乐果的 GPC 色谱图

Fig. 1 GPC chromatogram of profenofos and dimethoate

3.3 色谱条件的优化

经过几个色谱柱的对比,我们选用分离度较好的 Extend-C₁₈(2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm)。流动相的选择中,分别使用 5 mmol/L 乙酸铵-0.1%甲酸水-乙腈、5 mmol/L 乙酸铵水-乙腈水-乙腈作为流动相,添加 5 mmol/L 乙酸铵的峰型更好;有机磷农药都是在正模式下采集,添加一定浓度的甲酸会使信号增强,因此选用 5 mmol/L 乙酸铵-0.1%甲酸水-乙腈作为流动相。

3.4 质谱条件的优化

在空白样品中添加浓度为 1 ng/g 的有机磷标液,按照实验步骤处理后上机分析。在离子源为 ESI 的检测方式下进行母离子全扫描,得到其分子离子峰,根据欧盟 2002/657/EC 指令规定低分辨液相色谱-质谱

联用仪检测应在确定母离子的基础上选择两个以上的子离子。全扫描后得到分子离子峰的质荷比,以该离子峰为母离子,优化毛细管两端的电压,然后进行二级质谱扫描,最后采集全扫描的二级质谱图,得到碎片离子信息,再对得到的二级质谱参数碰撞能量等进行优化,使定性离子与定量离子产生的离子对强度比例达到最大时为佳,具体参数见表 2,标液的 MRM 图谱见图 2。从图 2 可以看出,敌百虫的峰型良好,克服了采用气相色谱法和气相色谱质谱联用法时,其易分解的缺点。

3.5 线性关系及检出限

用基质加标作校正曲线,分别进样 10 μL,测定结果显示 7 种农药在 2.5~100 μg/kg 范围内线性良好,结果见表 2。同时进行样品加标实验,通过工作站计算添加回收的最低点的信噪比,以信噪比为 $S/N=3$ 确定方法的检出限,结果见表 3;将空白样品添加成浓度为检出限的加标样品,按照方法处理后,经检测 S/N 大于 3。

3.6 方法的回收率和精密度

准确称取空白咸鱼样品后,7 种有机磷农药的添加浓度为 5、25、50 μg/kg,平均加标回收率和相对标准偏差见表 4。该方法在三个水平上添加回收率为 70.9%~116.6%,相对标准偏差为 2.7%~13.8%。表明本方法的精密度和准确度满足痕量分析的要求。

3.7 实际样品的检测

应用此方法检测湖北各地市采集的咸鱼样品 35 份,检出一份咸鱼样品含有毒死蜱,其含量是 3.6 μg/kg,说明本方法适用于咸鱼样品中这 7 种有机磷的监测。

4 结 论

本实验建立了咸鱼中 7 种有机磷农药残留的有机溶剂萃取-凝胶渗透色谱-高效液相色谱-串联质谱联用检测的分析方法,7 种有机磷农药在 2.5~100 μg/kg 范围内的线性关系良好,其检出限在 0.05~0.20 μg/kg 之间。方法加标回收率为 70.9%~116.6%,相对标准偏差为 2.7%~13.8%。该方法的提取效率高,净化效果好,灵敏度高、重现性好,各项指标均满足痕量分析要求,适用于咸鱼中有机磷农药残留检测实际工作的需要。

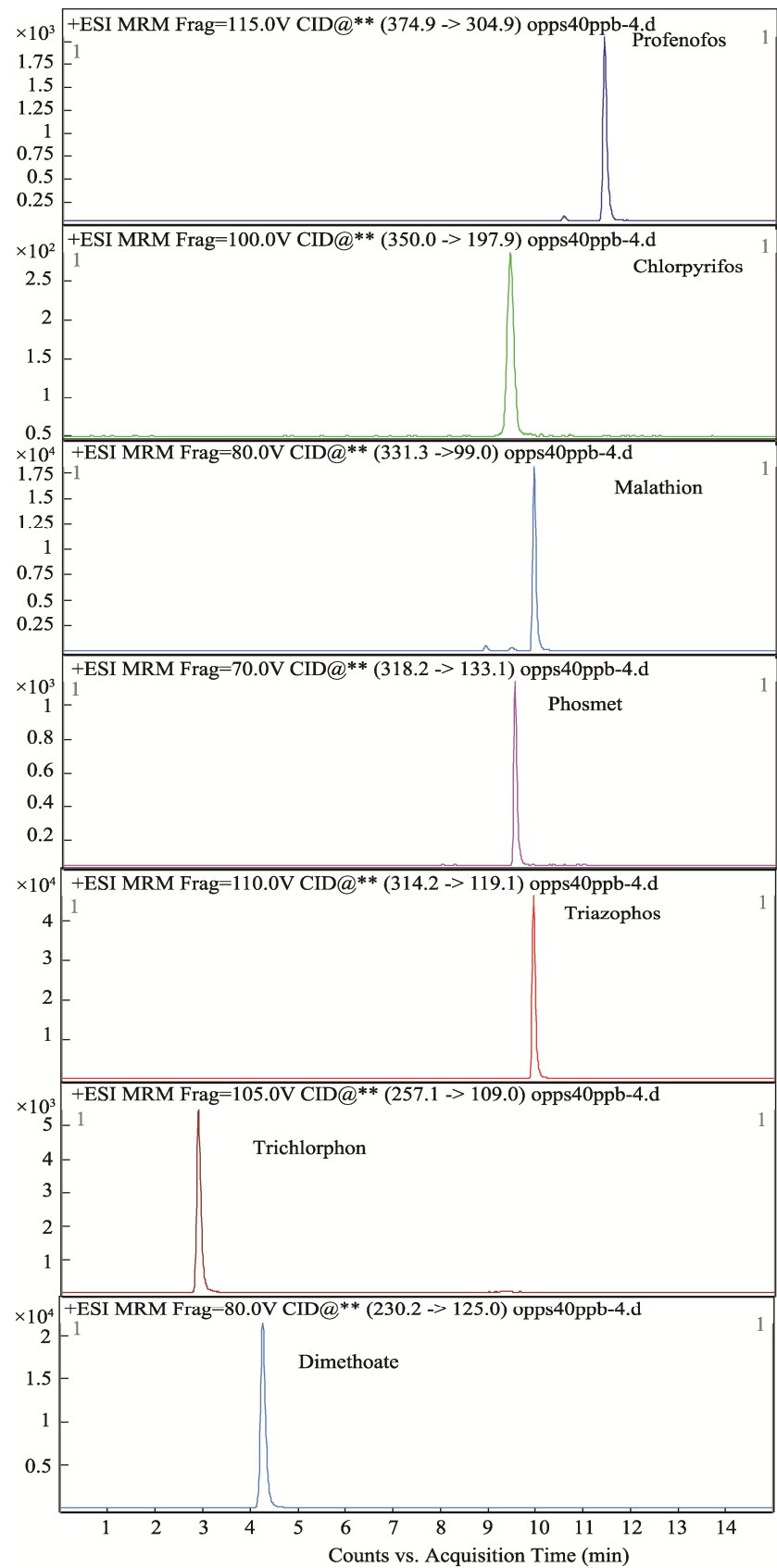


图 2 多反应监测模式下 7 种有机磷的 MRM 色谱图

Fig. 2 Chromatograms of 7 organophosphate pesticides by MRM mode

表 3 7 种有机磷农药的线性方程、检出限和保留时间
Table 3 Linear equations, detection limits and retention time of 7 target compounds

化合物	线性回归方程	相关系数(R^2)	线性范围($\mu\text{g/kg}$)	检出限($\mu\text{g/kg}$)	保留时间(min)
丙溴磷	$Y = 113.06X - 128.7$	0.994	2.5~100	0.1	11.4
毒死蜱	$Y = 87.827X - 25.097$	0.997	2.5~100	0.2	9.4
马拉硫磷	$Y = 523.37X + 55.847$	0.999	2.5~100	0.1	9.9
亚胺硫磷	$Y = 192.45X - 139.69$	0.995	2.5~100	0.2	9.5
三唑磷	$Y = 6805.3X - 3716.8$	0.999	2.5~100	0.05	9.8
敌百虫	$Y = 435.1X + 302.5$	0.998	2.5~100	0.5	2.9
乐果	$Y = 5777.4X + 6839.1$	0.999	2.5~100	0.1	4.3

表 4 7 种有机磷农药在不同加标水平下的回收率及相对标准偏差($n=6$)
Table 4 Spiked recoveries and RSDs of target compounds spiked in three levels ($n=6$)

农药	添加浓度($\mu\text{g/kg}$)					
	5		25		50	
	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
丙溴磷	107.9	4.7	92.4	9.4	90.4	9.5
毒死蜱	90.1	8.3	116.6	3.5	83.9	4.9
马拉硫磷	74.1	7.0	75.7	6.6	84.9	10.2
亚胺硫磷	70.9	10.5	87.1	10.7	79.9	13.8
三唑磷	94.4	7.4	76.1	4.8	85.2	11.4
敌百虫	107.1	4.8	79.9	7.7	93.9	2.7
乐果	89.8	9.8	93.2	8.9	86.7	9.2

参考文献

[1] 杨东鹏, 张春荣, 董民, 等. 酶抑制分光光度法检测蔬菜上有机磷和氨基甲酸酯类农药残留的方法的研究[J]. 中国农学通报, 2004, 20(4): 58–61.
Yang DP, Zhang CR, Dong M, *et al.* The research and improvement of spectrophotometry for determination of organophosphate and carbamate pesticide residues in vegetables[J]. Chin Agric Sci Bull, 2004, 20(4): 58–61.

[2] 钟树明, 袁东星, 金晓英, 等. 植物酶抑制技术用于检测蔬菜中有机磷及氨基甲酸酯类农药残留[J]. 环境化学, 2002, 21(2): 189–193.
Zhong SM, Yuan DX, Jin XY, *et al.* Determination of organophosphorus and carbamate pesticide residues in vegetables using a plant-hydrolyses inhibition technique[J]. Chin J Environ Chem, 2002, 21(2): 189–193.

[3] 赵亚鹏. 荧光法检测有机磷残留总量及其分析应用[D]. 新乡: 河南师范大学, 2010.
Zhao YP. Determination of organophosphorus pesticides total-residues by fluorescence spectrometry and its analytical application[D]. Xinxiang: Henan Normal University, 2010.

[4] 王柯. 中药中有机磷类农药残留量、有害元素和真菌毒素检测方法的研究[D]. 上海: 复旦大学, 2005.
Wang K. The study on the method for determination of pesticide residua of organic phosphide, harmful elements and Aflatoxins in the chinese medicinal materials[D]. Shanghai: Fudan University, 2005.

[5] 赵汉民, 彭金云, 谭义秋, 等. PDMS 固相萃取-气相色谱法检测甘蔗中有机磷农药残留[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(16): 9669–9671.
Zhao MH, Peng JY, Tan YQ, *et al.* The method of PDMS solid phase membrane extraction-gas chromatographic analysis for organ phosphorus pesticide residue of sugarcane[J]. J Anhui Agr Sci, 2011, 39(16): 9669–9671.

[6] 刘咏梅, 王志华, 储晓刚. 凝胶渗透色谱净化-气相色谱测定糙米中 7 种常见有机磷农药残留[J]. 农药, 2004, 43(10): 460–462.
Liu YM, Wang ZH, Chu XG. Residue determination of seven common organophosphorus pesticide in unpolished rice by GC with gel permeation chromatography clean-up[J]. Chin pestci,

- 2004, 43(10): 460–462.
- [7] Wang XL, Qiao XG, Ma Y, *et al.* Simultaneous determination of nine trace organophosphorous pesticide residues in fruit samples using molecularly imprinted matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography[J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(16): 3821–3827.
- [8] Berijani S, Assadi Y, Anbia M, *et al.* Dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-flame photometric detection: Very simple, rapid and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water[J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1123(1): 1–9.
- [9] Yang Y, Zhang Y, Wang R, *et al.* Ionic liquid-based solvent bar microextraction for determination of organophosphorus pesticides in water samples[J]. *Anal. Methods*, 2013, 5 (19): 5074–5078.
- [10] 张仟春, 郭璇, 梁坤宪, 等. 基质固相分散-高效液相色谱测定牛肉和猪肉中有机磷[J]. *贵州师范学院学报*, 2012, 28(12): 27–29.
- Zhang QC, G X, Liang KX, *et al.* Determination of organophosphorus pesticides in beef and pork by matrix solid phase dispersion – high performance liquid chromatography[J]. *J Guizhou Normal College*, 2012, 28(12): 27–29.
- [11] 郭岚, 谢明勇, 鄢爱平, 等. GPC-GC-MS 对食用植物油中多种类型农药残留的同步测定[J]. *分析测试学报*, 2009, 28(1): 67–71.
- Guo L, Xie MY, Yan AP, *et al.* Simultaneous determination of multi-types of pesticide residues in edible vegetable oils by GPC-GC-MS method[J]. *J Instrum Anal*. 2009, 28(1): 67–71.
- [12] 邹孝, 高熹, 刘小文, 等. 凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱方法测定茶叶中五种高毒有机磷农药残留[J]. *广东化工*, 2011, 38(10): 135–136.
- Zhou X, Gao X, Liu XW, *et al.* Determination of five high-toxic organic phosphorous pesticides residues in tea by gel permeation chromatography and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Guangdong Chem Ind*, 2011, 38(10): 135–136.
- [13] Xie J, Liu T, Song G, *et al.* Simultaneous Analysis of Organophosphorus Pesticides in Water by Magnetic Solid-Phase Extraction Coupled with GC-MS[J]. *Chromatogr*, 2013, 76(9-10): 535–540.
- [14] Frenich AG, Bolanos PP, Vidal JLM. Multiresidue analysis of pesticides in animal liver by gas chromatography using triple quadrupole tandem mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1153(1): 194–202.
- [15] 王连珠, 周昱, 陈泳, 等. QuEChERS 样品前处理-液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 66 种有机磷农药残留量方法评估[J]. *色谱*, 2012, 30(2): 146–153.
- Wang LZ, Zhou Y, Chen Y, *et al.* Evaluation of QuEChERS methods for the analysis of 66 organophosphorus pesticides residues in vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(2): 146–153.
- [16] 刘琪, 孙雷, 张骊. 超高效液相色谱-串联质谱法测定猪肝中有机磷农药残留量的研究[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(007): 747–750.
- Liu Q, Sun L, Zhang L. Determination of organophosphorus pesticides residues in pig liver by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *J Instrum Anal*, 2010, 29(007): 747–750.
- [17] 王耀, 刘少彬, 谢翠美, 等. 加速溶剂萃取凝胶渗透色谱/固相萃取净化气相色谱质谱法测定咸鱼中有机磷农药残留[J]. *分析化学*, 2011, 39(1): 67–71.
- Wang Y, Liu SB, Xie CM, *et al.* Determination of organophosphorus pesticides residues in salt fish using accelerated solvent extraction and gel permeation chromatography/ solid phase extraction with gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chin J Anal Chem*. 2011, 39(1): 67–71.
- [18] 张卫锋, 洪振涛, 李嘉静. 气相色谱法测定咸鱼中的敌百虫和敌敌畏[J]. *中国兽药杂志*, 2007, 41(6): 14–16.
- Zhang WF, Hong ZT, Li JJ. Determination of trichlorfon and dichlorovos pesticide residues in salt fish by gas chromatography[J]. *Chin J Vet Drug*, 2007, 41(6): 14–16.
- [19] 于慧娟, 蔡友琼, 李庆, 等. 气相色谱-质谱法研究敌百虫在气相色谱分析过程中产生的分解产物[J]. *色谱*, 2006, 24(1): 23–25.
- Yu HJ, Cai YQ, Li Q, *et al.* Study on decomposed products of trichlorfon in process of gas chromatographic analysis by mass spectrometry[J]. *Chin J Chromatogr*, 2006, 24(1): 23–25.
- [20] 姜俊, 李培武, 谢立华, 等. 固相萃取-全二维气相色谱/飞行时间质谱同步快速检测蔬菜中 64 种农药残留[J]. *分析化学*, 2011, 39(1): 72–76.
- Jiang J, Li Pw, Xie LH, *et al.* Rapid screening and simultaneous confirmation of 64 pesticide residues in vegetable using solid phase extraction-comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometer[J]. *Chin J Anal Chem*, 2011, 39(1): 72–76.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



李永刚, 中级职称, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: hubeicdc@126.com



闻胜, 副研究员, 主要研究方向为持久性有机污染物、食品安全。
E-mail: wenshenggy@aliyun.com