

固相萃取-气相色谱法同时检测草莓中 13 种农药残留

袁 烁, 赵建庄, 蔡慧敏, 贾临芳, 梁 丹, 魏朝俊*

(北京农学院, 北京 102206)

摘 要: **目的** 建立一种固相萃取-毛细管柱气相色谱方法, 可以同时检测草莓中常用的 13 种农药残留, 包括百菌清、腐霉利、粉唑醇、腈菌唑、醚菌酯、苯醚甲环唑、烯酰吗啉等 7 种杀菌剂, 毒死蜱、三氟氯氰菊酯、啉螨灵、氰戊菊酯等 4 种杀虫剂及莠去津、乙草胺等 2 种除草剂。**方法** 草莓样品 20 g 匀浆后, 经乙腈 50 mL 提取, NH_2 固相萃取柱净化, HP-5 毛细管气相色谱柱进行分离, GC-ECD 进行定性及定量分析。**结果** 13 种农药残留的色谱图分离效果良好, 线性相关系数均大于 0.996, 方法检出限在 0.01 mg/kg~0.5 mg/kg 之间。13 种农药的添加水平为 0.01 mg/kg~2 mg/kg, 回收试验表明该方法平均回收率在 70.5%~114.5%之间, 相对标准偏差在 2.17%~6.85%之间。**结论** 该方法简单、快速、灵敏、净化效果好、回收率高, 适合草莓中多种农药残留的检测和安全监控。通过对 50 份草莓样品进行检测, 检出百菌清、乙草胺、毒死蜱、粉唑醇、醚菌酯、烯酰吗啉 6 种农药。

关键词: 草莓; 固相萃取; 气相色谱法; 农药残留

Simultaneous determination for the residue of thirteen pesticides in strawberry with solid phase extraction and gas chromatography

YUAN Shuo, ZHAO Jian-Zhuang, CAI Hui-Min, JIA Lin-Fang, LIANG Dan, WEI Chao-Jun*

(Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China)

ABSTRACT: Objective To establish a solid phase extraction-capillary gas chromatography method for the determination of 13 pesticides multi-residues in strawberry, including seven fungicides such as chlorothalonil, procymidone, flutriafol, myclobutanil, kresoxim-methyl, difenoconazole and dimethomorph; four insecticides such as chlorpyrifos, cyhalothrin, pyridaben and fenvalerate; two herbicides such as atrazine and acetochlor. **Methods** After the homogenized strawberry samples with 20 g were extracted with acetonitrile by 50 mL and purified with NH_2 solid-phase extraction column, the samples were separated by HP-5 gas chromatography column and detected with GC-ECD. **Results** A good separation for 13 pesticides was achieved using the established method, with correlation coefficients above 0.996. The detection limit of the method was 0.01~0.5 mg/kg. Shown as the addition recovery experiments, the method average recoveries of the 13 pesticides ranged from 70.5% to 114.5% in the range of 0.01 mg/kg~2 mg/kg. The relative standard

基金项目: 北京市教委面上科技项目(KM201210020014, PXM2014_014207_000001); 北京农学院青年基金项目(2077516003)。

Fund: Supported by General Program of Science and Technology Development Project of Beijing Municipal Education Commission (KM201210020014, PXM2014_014207_000001); Youth Fund of Beijing University of Agriculture (2077516003)

*通讯作者: 魏朝俊, 实验师, 主要研究方向为食品安全。E-mail: chaojunwei@sina.com

*Corresponding author: WEI Chao-Jun, Technician, Beijing University of Agriculture, No.7, Huilongguan, Changping District, Beijing 102206, China. E-mail: chaojunwei@sina.com

deviation was 2.17%~6.85%. **Conclusion** The method showed simple, rapid, and sensitive, with good purifying effect and high recovery rate, and was suitable for the detection and security monitoring of pesticide residues in strawberry. Six kinds of pesticides, chlorothalonil, chlorpyrifos, acetochlor, flutriafol, kresoxim methyl, and dimethomorph, were found through the detection in 50 strawberry samples.

KEY WORDS: strawberry; solid-phase extraction; gas chromatography; pesticide residues.

1 引言

随着社会生活水平的提高,农产品质量安全越来越受到人们的关注,尤其是食品安全领域的农药残留问题。农药的广泛使用为提高农作物的产量起到了重要的作用,但是其不合理使用甚至滥用也给食品安全带来了潜在风险^[1-2]。世界各国都制定相应标准来限制农药在食品中的残留量,同时寻找快速、高效、灵敏的多残留农药检测方法。

富含多糖、氨基酸、维生素等多种营养成分的草莓我国的种植面积逐年增加,相关病虫害防控中的农药使用量也日益增多^[3]。为此,草莓中潜在的农药残留检测问题也变得更为重要。当前草莓种植过程中使用的杀菌剂主要有百菌清、腐霉利、粉唑醇、腈菌唑、醚菌酯、苯醚甲环唑、烯酰吗啉等;杀虫剂主要有毒死蜱、三氟氯氰菊酯、吡虫啉、氰戊菊酯等;除草剂主要有莠去津、乙草胺等^[4-6]。目前针对这13种草莓中常用农药的多残留检测方法尚未有报道。

查阅文献,发展草莓中农药多残留检测技术满足限量标准(MRLs)^[7]成为研究热点之一。Bolanos等^[8]采用传统萃取技术和基质分散固相萃取净化技术,利用气相色谱-三重串联四极杆质谱联用技术(GC/QqQ-MS/MS)对草莓中有机氯类、有机磷类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类、三唑类和二甲酰亚胺类农药进行了多残留分析测定;国内采用传统萃取技术、微波辅助萃取技术和固相萃取净化技术、基质固相萃取净化技术、固相微萃取净化技术、基质固相分散净化技术,利用气相色谱法、液相色谱法、气质联机技术、液质联机技术(GC、HPLC、GC-MS、LC-MS)建立草莓中多残留检测方法主要针对于有机磷农药^[9-14]。上述草莓中农药多残留检测方法存在前处理复杂、或仪器昂贵、或农药针对性弱等缺点,因此,本文建立一种高效、实用的针对在草莓中常用的13种农药的快速、灵敏农药多残留检测方法,对全面加强草莓中的农药污染监测和监管,保障草莓产业健康

发展具有重要意义。

农药多残留的提取方法除了传统萃取技术,还有加速溶剂萃取^[15],振荡提取^[16],分散固相萃取^[17]等新发展的提取技术;净化方法多采用固相萃取柱^[18-20]进行净化。同时以分散固相萃取为基础的QuEChERS(Quick Easy Cheap Effective Rugged Safe)前处理技术被广泛应用于农药多残留检测。本文采用改进的QuEChERS前处理技术、采用均质提取、超声波辅助、固相萃取净化,并优化GC检测方法,建立一种能够准确、快速、灵敏测定13种草莓中常用农药残留的方法,满足草莓相关限量标准的要求,为我国监控草莓中农药残留提供技术支撑。

2 材料与方法

2.1 试剂耗材与农药标准品

试剂耗材:氯化钠、无水硫酸钠(分析纯,天津市光复科技发展有限公司),灼烧3小时后冷却备用;乙腈、正己烷、丙酮(均为色谱纯, Tedia Fairfieldoh, USA); NH₂固相萃取柱、C₁₈固相萃取柱、Florisil固相萃取柱, 1000 mg/6 mL(美国 Agilent 公司); 0.45 μm 微孔滤膜(德国 Membrana 公司); 注射器(上海治宇医疗器械有限公司)

农药标准品:13种农药(阿特拉津、百菌清、乙草胺、毒死蜱、腐霉利、粉唑醇、腈菌唑、醚菌酯、三氟氯氰菊酯、吡虫啉、氰戊菊酯、苯醚甲环唑、烯酰吗啉)标准品 100 μg/mL,均为农业部环境保护科研所监制,丙酮(色谱纯)稀释成系列浓度的混合标样。

2.2 实验仪器与设备

气相色谱仪(Agilent 6890 N, 配备μ-ECD电子捕获检测器,美国 Agilent 公司);旋转蒸发仪(Laborota 4001, 德国 Heidolph 公司);数控固相萃取仪(SC-8 L-150, 广州智真生物科技有限公司);离心机(Kubota 6200, 日本 Kubota 公司);超声波清洗器

(KQ-600, 江苏昆山市超声仪器有限公司); 旋涡振荡器(XW-80 A, 上海青浦沪西仪器厂); 电子分析天平(CP-225 D, 德国 Sartorius 公司); 电子天平(EPS-502, 长沙湘平科技发展有限公司); 循环水式多用真空泵(SHB-III, 郑州长城仪器厂); 高速组织粉碎机(FW-100, 天津市泰斯特仪器有限公司); 超低温冰箱(MDF-U 3286 S, 日本 Sanyo 公司); 电热鼓风干燥箱(G72X-9070 MBE, 上海博讯实业有限公司医疗设备厂); 移液枪(德国 Eppendorf 公司); 其他玻璃仪器(均用去离子水清洗三遍后烘干备用)。

2.3 色谱条件

色谱柱: HP-5 毛细管柱(30 m×0.32 mm *i.d.*, 0.25 μm); 进样口温度 280 ℃; 采用程序升温: 起始温度 170 ℃, 5 ℃/min 的速率升温至 210 ℃, 保持 5 min, 10 ℃/min 的速率升温至 265 ℃, 保持 11.5 min; 检测器(μECD)温度 300 ℃; 载气为高纯氮, 流速为 2.0 mL/min, 压力 93.3 kPa, 尾吹 N₂ 为 40.0 mL/min; 进样量为 1 μL; 进样模式: 不分流进样。

2.4 标准曲线的制作

13 种农药混合标样: 准确量取各农药标准品, 用丙酮溶解并定容在 2 mL 进样瓶里, 配成标准储备液, 置于 4 ℃冰箱中避光保存。将混标储备液分别稀释成标准系列浓度(见表 1)。取 1.0 μL 各浓度

标准工作液, 进气相色谱仪测定分析, 得到工作标准曲线。

2.5 样品预处理

2.5.1 样品提取

将草莓(由草莓种植基地、农贸市场、超市等随机采购, 共 50 份, 每份 1 kg)加入到高速组织粉碎机中匀浆, 每份样品准确称取 20 g 样品放置 250 mL 锥形瓶中并用旋涡振荡器均质, 加入 50 mL 乙腈和 10 mL 蒸馏水, 不加热超声 30 min, 减压抽滤至 100 mL 具塞量筒中(量筒中预先加入 7.0 g 氯化钠), 旋涡振荡 3 min, 在室温下, 放避光处静置过夜, 待水相与乙腈相完全分离。吸取 10 mL 乙腈相于 15 mL 离心管中(离心管中预先加入 5 g 无水硫酸钠), 旋涡震荡 3 min 后, 于 5000 r/min 离心 10 min, 吸取 5 mL 乙腈相于 25 mL 的圆底烧瓶中, 旋转蒸发至 1~2 mL 之间, 为待净化液。

2.5.2 样品净化

将 NH₂ 固相萃取柱置于固相萃取仪孔上, 分别用 5 mL 蒸馏水、5 mL 正己烷和 5 mL 正己烷/丙酮(体积比为 80/20)活化萃取柱, 待液面降至硅胶顶部时, 将待净化液移至萃取柱中, 用 5 mL 正己烷/丙酮(80/20)洗脱净化柱两次, 用 25 mL 的圆底烧瓶收集洗脱液, 30 ℃旋转蒸发近干, 丙酮定容至 1.0 mL, 过 0.45 μm 滤膜后, 进气相色谱仪检测。

表 1 13 种农药保留时间及标准系列浓度
Table 1 The retention time and standard concentration of 13 pesticides

编号	农药中文名	农药英文名	保留时间/min	标准系列浓度 μg/mL
1	莠去津	atrazine	4.696	0.2、0.5、1、2、5、10
2	百菌清	chlorothalonil	5.569	0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1
3	乙草胺	acetochlor	6.213	0.1、0.25、0.5、1、2.5、5
4	毒死蜱	chlorpyrifos	7.467	0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1
5	腐霉利	procymidone	8.876	0.1、0.25、0.5、1、2.5、5
6	粉唑醇	flutriafol	9.725	0.2、0.5、1、2、5、10
7	腈菌唑	myclobutanil	10.758	0.1、0.25、0.5、1、2.5、5
8	醚菌脂	kresoxim-methyl	11.145	0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1
9	三氟氯氰菊酯	cyhalothrin	18.067	0.01、0.025、0.05、0.1、0.25、0.5
10	吡蚜灵	pyridaben	19.126	0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1
11	氟戊菊酯	fenvalerate	22.399	0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、2
12	苯醚甲环唑	difenoconazole	23.57	0.1、0.25、0.5、1、2.5、5
13	烯酰吗啉	dimethomorph	25.301	0.2、0.5、1、2、5、10

3 结果与分析

3.1 色谱柱的选择

实验比较 HP-5 毛细管柱和 DB-17 毛细管柱, 结果表明: HP-5 毛细管柱分离效果较好, 杂峰的保留时间与待测组分的保留间时不出现重叠, 分析时间短, 在 30 min 内可以完成草莓样品中 13 种农药同时分离测定, 效果较好(图 1)。

3.2 提取溶剂的选择

乙腈、二氯甲烷和正己烷均可作为农药的提取溶剂^[21]。本研究对极性强弱不同的农药进行检测, 由于极性较强的农药较多且草莓样品含水较多, 故正己烷提取效果并不理想, 平均添加回收率为 40.7%~86.6%; 二氯甲烷对于极性弱到极性强的农药萃取效率都比较好, 平均添加回收率为 59.3%~

98.1%, 回收率偏低与其挥发性较强有关。乙腈具有极性大, 穿透力强的特点, 当向提取液中加入氯化钠时, 乙腈与水有明显分层, 提取效率良好, 且杂质干扰少, 其平均添加回收率为 70.5%~114.5%, 故本研究选择乙腈作为提取溶剂。

3.3 固相萃取柱的选择

固相萃取法是农药多残留净化常用的富集方法之一^[22]。本研究在净化过程中分别选择 NH₂ 柱, C₁₈ 柱和 Florisil 柱进行比较, 结果表明, C₁₈ 柱对杂质的去除能力弱, Florisil 柱对杂质去除不完全, NH₂ 柱具有良好的杂质去除能力, 实现对基质的良好净化。同时, 通过标准溶液过柱试验(图 2), NH₂ 柱的回收率能达到 95%以上, Florisil 柱和 C₁₈ 柱的回收率分别在 90%和 85%左右。综合考虑, 本研究选取 NH₂ 柱作为净化萃取柱。

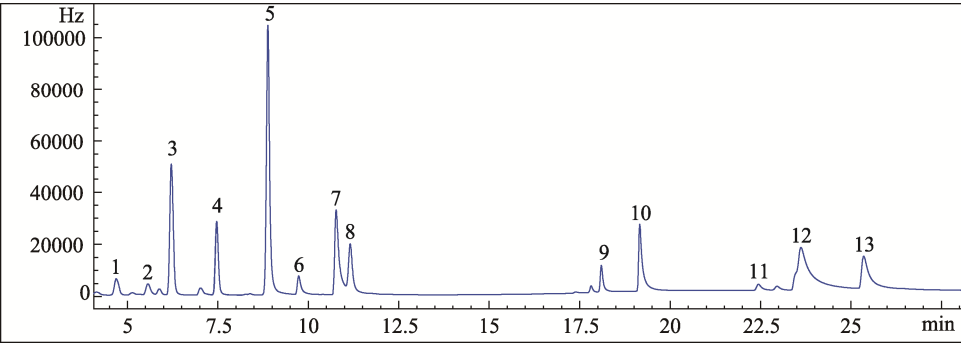


图 1 13 种农药的气相色谱图

Fig. 1 The chromatogram of thirteen pesticides

1. 莠去津

2. 百菌清

3. 乙草胺

4. 毒死蜱

5. 腐霉利

6. 粉唑醇

7. 腈菌唑

8. 醚菌酯

9. 三氟氯氰菊酯

10. 吡蚜灵

11. 氰戊菊酯

12. 苯醚甲环唑

13. 烯酰吗啉
1. atrazine

2. chlorothalonil

3. acetochlor

4. chlorpyrifos

5. procymidone

6. flutriafol

7. myclobutanil

8. kresoxim-methyl

9. cyhalothrin

10. pyridaben

11. fenvalerate

12. difenoconazole

13. dimethomorph

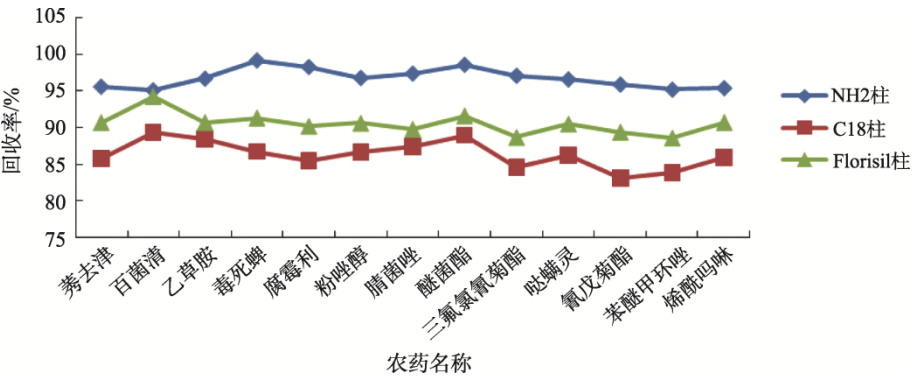


图 2 13 种农药在 3 种固相萃取柱中的回收实验结果

Fig. 2 The recoveries of thirteen pesticides by NH₂, Florisil, C₁₈ solid-phase extraction column

3.4 洗脱剂体积优化

由于待测农药极性不一, 通常采用混合溶剂进行洗脱。通过试验发现, 正己烷/丙酮(80:20)时洗脱效果良好。为考察洗脱剂用量对回收率的影响, 选择了 5、10、15、20mL 的洗脱剂对农药进行淋洗。结果表明, 洗脱剂体积增大, 农药的回收率也提高, 但杂质也越多。当洗脱剂体积为 10 mL 时, 大多数农药的回收率可达到 90%以上, 故本研究选择洗脱剂体积为 10 mL。

3.5 方法的线性关系和检出限

6 个不同浓度农药混合标准工作液, 在最佳色谱条件下进行分析。以各农药的浓度为横坐标, 以各农药的峰面积为纵坐标, 做线性回归分析。各农药线性范围、线性方程、相关系数、方法检出限和残留限量标准结果见表 2。

3.6 方法的回收率和精密度

取草莓样品, 按照前述方法进行添加回收试验, 每个浓度 5 个平行, 同时做草莓空白试验和试剂空白试验, 以消除样品基质和试剂的影响, 回收率和精密度见表 3。结果如表 3 所示, 13 种农药在草莓果实中

的添加回收率在 70.5%~114.5%之间, 相对标准偏差在 2.17%~6.85%之间, 本方法的回收率和精密度均达到了农残检测的相关要求。

3.7 样品测定

将由草莓种植基地、农贸市场、超市等随机采购的 50 份草莓样品采用本方法进行检测, 结果表明, 与欧盟标准相比, 部分草莓样品中百菌清、乙草胺、毒死蜱 3 种农药分别超标 1.4 倍、5.9 倍、1.7 倍, 部分草莓样品粉唑醇农药超标 2.8 倍, 部分草莓样品中醚菌酯、烯酰吗啉 2 种农药分别超标 1.1 倍、3.8 倍。超标原因与农药过量使用、施药积累、采收期提前等因素有关。

4 结 论

本研究建立了一种固相萃取-气相色谱法来同时检测草莓中 13 种农药残留, 该方法简单、快速、灵敏、净化效果好, 回收率在 70.5%~114.5 %之间, 相对标准偏差在 2.17%~6.85%之间, 13 种农药的检出限在 0.01 mg/kg~0.5 mg/kg 之间, 各项技术指标均达到草莓中农药残留的相关要求。

表 2 13 种农药的线性回归方程、相关系数、方法检出限和残留限量标准
Table 2 The liner range, correlation coefficient, method detection limits and residue limits of 13 pesticides

样品名称	线性范围 μg/mL	线性方程	相关系数	方法检出限 mg/kg	残留限量标准* mg/kg
莠去津	0.2~10	Y=2835.8X-164.13	0.9987	0.025	0.05
百菌清	0.02~1	Y=6117.2X+79.658	0.9975	0.5	3
乙草胺	0.1~5	Y=39263X-1912.7	0.9992	0.01	0.02
毒死蜱	0.02~1	Y=51433X-121.31	0.9967	0.1	0.2
腐霉利	0.1~5	Y=63892X-5575.0	0.9988	0.01	0.02
粉唑醇	0.2~10	Y=2544.4X-102.59	0.9981	0.25	0.5
腈菌唑	0.1~5	Y=24555X-368.77	0.9998	0.5	1
醚菌酯	0.02~1	Y=99512X+265.85	0.9996	0.5	1
三氟氯氰菊酯	0.01~0.5	Y=9192.6X-66.517	0.9979	0.01	0.02 ^a
哒螨灵	0.02~1	Y=35386X-386.91	0.9996	0.5	1
氰戊菊酯	0.02~1	Y=2619.5X-28.484	0.9978	0.01	0.02
苯醚甲环唑	0.1~5	Y=12882X-909.16	0.9981	0.05	0.1
烯酰吗啉	0.2~10	Y=4464.4X-276.71	0.9990	0.025	0.05

*为草莓中农药残留限量欧盟标准; ^a为尚无欧盟标准, 取 13 种农药最低残留限量标准 0.02 mg/kg。

表 3 13 种农药在草莓中的添加回收率($n=5$)
Table 3 Recoveries of 13 pesticides in strawberry($n=5$)

名称	添加浓度/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	回收率/%					平均	相对标准偏差%
		I	II	III	IV	V		
莠去津	0.025	108.3	103.9	104.6	95.9	102.1	102.9	3.17
	0.05	105.2	101.7	102.5	94.6	100.8	100.9	2.61
	0.1	102.4	99.5	98.1	92.4	97.2	97.9	2.50
百菌清	0.5	80.1	76.3	77.8	70.9	75.4	76.1	2.36
	1	79.8	74.7	75.3	68.6	73.1	74.3	2.76
	2	76.4	71.7	72.2	65.4	70.5	71.2	2.63
乙草胺	0.01	119.9	114.7	116.1	104.6	110.8	113.2	4.42
	0.02	112.6	107.2	108.7	99.3	105.5	106.6	3.41
	0.04	108.4	102.3	103.6	94.8	101.7	102.2	3.13
毒死蜱	0.1	100.1	98.4	98.8	89.3	94.2	96.2	3.53
	0.2	99.3	95.5	96.2	86.6	92.6	94.0	3.55
	0.4	94.8	90.7	91.1	82.4	85.7	88.9	3.91
腐霉利	0.01	87.6	85.6	86.1	78.9	84.5	84.5	2.27
	0.02	83.8	80.3	81.2	74.7	79.8	79.9	2.17
	0.04	79.9	76.8	78.4	69.6	73.4	75.6	3.30
粉唑醇	0.25	119.9	117.6	108.6	101.5	114.3	112.4	5.86
	0.5	117.3	115.9	106.6	97.8	102.6	108.0	6.85
	1	110.7	104.5	103.8	94.7	104.1	103.6	3.54
腈菌唑	0.5	81.3	80.6	80.8	70.4	79.1	78.4	3.22
	1	78.8	77.2	76.6	68.9	74.6	75.2	2.78
	2	76.1	74.3	74.4	65.8	70.7	72.3	3.21
醚菌酯	0.5	78.5	77.4	78.0	70.3	75.8	76.0	2.36
	1	75.3	74.6	75.2	67.9	72.6	73.1	2.30
	2	73.9	72.1	72.4	64.0	70.3	70.5	2.71
三氟氯氰菊酯	0.01	90.5	86.6	88.2	78.8	85.9	86.0	2.92
	0.02	84.4	81.1	83.0	73.3	82.2	80.8	3.00
	0.04	80.9	77.4	78.7	69.5	76.6	76.6	2.86
哒螨灵	0.5	106.1	100.3	101.7	91.9	98.8	99.8	3.53
	1	101.6	96.8	97.3	87.6	92.4	95.1	4.11
	2	99.7	93.0	93.9	82.7	88.5	91.6	4.77
氰戊菊酯	0.01	120.6	116.3	117.4	104.4	113.6	114.5	4.39
	0.02	108.5	103.8	104.7	95.6	102.5	103.0	3.18
	0.04	97.4	91.3	91.8	80.4	90.7	90.3	3.97
苯醚甲环唑	0.05	106.0	101.7	103.1	93.7	100.6	101.0	3.09
	0.1	97.3	95.9	96.3	85.3	95.8	94.1	3.53
	0.2	91.6	90.0	90.4	79.5	88.4	87.9	3.39
烯酰吗啉	0.025	120.7	116.5	115.3	101.3	113.2	113.4	4.92
	0.05	111.9	106.4	104.8	93.8	105.3	104.4	4.26
	0.1	104.5	99.8	98.9	85.1	97.9	97.2	4.86

通过对50份草莓样品检测发现,有百菌清、乙草胺、毒死蜱、粉唑醇、醚菌酯、烯酰吗啉被检出,能够为草莓中农药残留的检测提供可靠的方法依据。

参考文献

- [1] 赖穗春,王富华,邓义才,等.国内外农药残留分析技术研究现状与发展[J].广东农业科学,2006,1:76-77.
- Lai SC, Wang FH, Deng YC, *et al.* Analysis of present research situation and development of residual pesticides at home and abroad [J]. Guangdong Agri Sci, 2006, 1: 76-77.
- [2] 乔雄梧.国外食品中农药残留监测概况[J].农药科学与管理,2000,21(2):11-15.
- Qiao XW. Oversea pesticide residue monitoring in food [J]. Pestic Sci Admin, 2000, 21(2): 11-15.
- [3] 杨振华,魏朝俊,赵建庄,等. SPE-GC法同时检测草莓中7种常用农药的残留[J].农业环境科学学报,2012,31(11):2304-2308.
- Yang ZH, Wei CJ, Zhao JZ, *et al.* Simultaneous determination of the residue of seven commonly-used pesticides in strawberry with solidphase extraction and gas chromatography [J]. J Agro-Environ Sci, 2012, 31(11): 2304-2308.
- [4] 梁立娟,李乾坤,杨秀娟.基于实验室草莓样品的农药残留状况分析[J].广东农业科学,2011,14:141-143.
- Liang LJ, Li QK, Yang X J. Status analysis of pesticide residues in strawberry samples based on laboratory [J]. Guangdong Agri Sci, 2011, 14: 141-143.
- [5] 杨吉春,吴峤,李学建,等.2010年登记或上市农药品种[J].农药,2011,50(5):368-370.
- Yang JC, Wu Q, Li XJ, *et al.* New active ingredients registered or launched in 2010 [J]. Agrochemicals, 2011, 50(5): 368-370.
- [6] Fernandes VC, Domingues VF, Mateus N, *et al.* Organochlorine pesticide residues in strawberries from integrated pest management and organic farming[J]. J Agric Food Chem, 2011, 59(14): 7582-7591.
- [7] Hirahara Y, Kimura M, Inoue T, *et al.* Validation of multiresiduescreening methods for the determination of 186 pesticides in agricultural products using gas chromatography(GC) [J]. J Health Sci, 2005, 51(5): 617-627.
- [8] Bolanos PP, Moreno JL F, Shtereva DD, *et al.* Development and validation of a multiresidue method for the analysis of 151 pesticide residues in strawberry by gas chromatography coupled to a triple quadrupole mass analyzer [J]. Rapid Commun Mass SP, 2007, 21(14): 2282-2294.
- [9] 翟硕莉,张秀丰.固相萃取-气相色谱法检测草莓中农药残留量[J].现代食品科技,2013,29(6):1434-1436.
- Zhai SL, Zhang XF. Determination of organophosphorus pesticides in strawberry by GC-SPE [J]. Mod Food Sci Tech, 2013, 29(6): 1434-1436.
- [10] 鲁红,吴国杰,梁世强,等. MSPD/UPLC-TOFMS法测定草莓中4种有机磷农药残留[J].农药,2012,51(5):360-363.
- Lu H, Wu GJ, Liang SQ, *et al.* Determination of 4 pesticide residues in strawberry using MSPD/UPLC-TOFMS [J]. Agrochemicals, 2012, 51(5): 360-363.
- [11] 李润岩,原现瑞,李挥,等.顶空固相微萃取-气质联用快速测定草莓中5种有机磷农药[J].食品科学,2009,30(14):191-193.
- Li RY, Yuan XR, Li H, *et al.* Headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for the rapid detection of 5 organophosphorus pesticide residues in strawberries [J]. Food Sci, 2009, 30(14): 191-193.
- [12] 于艳,孟辉,杜春霖,等. MAE/GC法测定草莓中有机磷农药的研究[J].河南农业科学,2008,1:76-78,83.
- Yu Y, Meng H, Du CL, *et al.* Analysis of organophosphorous pesticide residue in strawberry by MAE/GC Method [J]. Henan Agri Sci, 2008, 1: 76-78, 83.
- [13] 邵金良,汪禄祥,梅文泉,等. SPE-HPLC紫外双波长测定水果中10种农药残留[J].现代食品科技,2013,29(10):2547-2553.
- Shao JL, Wang LX, Mei WQ, *et al.* Determination of 10 pesticide residues in fruits by HPLC with SPE and UV double wavelength [J]. Mod Food Sci Tech, 2013, 29(10): 2547-2553.
- [14] 郭春景,王建忠,郝晓莉.利用 QuEChERS-UPLC-MS/MS法测定甘蓝、草莓中7种农药残留的实验条件优化探索[J].质谱学报,2013,34(2):124-127.
- Guo CJ, Wang JZ, Hao XL. The condition optimization determination of multi-residue of pesticides in cabbage and strawberry by QuEChERS-UPLC-MS/MS [J]. J Chi Mass Spect Soci, 2013, 34(2): 124-127.
- [15] 刘忠.加速溶剂萃取-气相色谱测定茶叶中多种农药残留[J].中国食品卫生杂志,2010,22(6):516-518.
- Liu Z. Determination of pesticide residues in tea by accelerated solvent extraction-gas chromatography [J]. Chin J Food Hygi, 2010, 22(6): 516-518.
- [16] 张志恒,李红叶,吴珉,等.百菌清、腈菌唑和吡唑醚菌酯在草莓中的残留及其风险评估[J].农药学报,2009,11(14):449-455.
- Zhang ZH, Li HY, Wu M, *et al.* Residue and risk assessment of chlorothalonil, myclobutanil and pyraclostrobin in greenhouse

- strawberry [J]. *Chi J Pesti Sci*, 2009, 11(14): 449–455.
- [17] 董静, 潘玉香, 朱莉萍, 等. 果蔬中 54 种农药残留的 QuEChERS/GC-MS 快速分析[J]. *分析测试学报*, 2008, 27(1): 66–69.
- Dong J, Pan YX, Zhu LP, *et al.* Improvements and applications of the QuEChERS method in multi-residue analysis of 54 pesticides in vegetables and fruits[J]. *J Instrum Ana*, 2008, 27(1): 66–69.
- [18] 高文惠, 王凤池, 郭春梅. 气相色谱-质谱法同时测定草莓中 7 种除草剂农药残留[J]. *食品科学*, 2008, 29(2): 359–361.
- Gao WH, Wang FC, Guo CM. Simultaneous determination of 7 herbicides in strawberry by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2008, 29(2): 359–361.
- [19] 孙大利, 胡琼波, 杨峰, 等. 分散固相萃取-气相色谱法测定水果中 9 种农药残留[J]. *华南农业大学学报*, 2011, 32(2): 44–47.
- Sun DL, Hu Q B, Yang F, *et al.* Determination of nine pesticide residues in fruits by dispersive-SPE-gas chromatography[J]. *J South Chi Agri Uni*. 2011, 32(2): 44–47.
- [20] Li HP, Lin CH, Jen JF. Analysis of aqueous pyrethroid residuals by one-step microwave-assisted headspace solid-phase microextraction and gas chromatography with electron capture detection [J]. *Talanta*, 2009, 79(2): 466–471.
- [21] Tuan SJ, Tsai HM, Hsu SM, *et al.* Multiresidue analysis of 176 pesticides and metabolites in pre-harvested fruits and vegetables for ensuring food safety by gas chromatography and high performance liquid chromatography[J]. *J Food Drug Ana*, 2009, 17(3): 163–177.
- [22] Tao CJ, Hu JY, Li JZ, *et al.* Multi-residue determination of pesticides in vegetables by gas chromatography/ion trap mass spectrometry [J]. *B Environ Contam Tox*, 2009, 82: 111–115.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



袁炼, 硕士研究生, 主要研究方向为农药残留分析。
E-mail: 836274311@qq.com



魏朝俊, 实验师, 主要研究方向为仪器分析及农产品安全检测技术。
E-mail: chaojunwei@sina.com