

食品中农药残留筛查系统的构建

杨永坛*, 陈士恒, 史晓梅

(中粮营养健康研究院, 北京市营养健康与食品安全重点实验室, 北京 102209)

摘要: 对常见农药的种类、农药残留的危害及有关农药残留的最新检测技术和复杂基质样品的前处理技术进行概述, 主要总结固相萃取、凝胶渗透色谱、微波辅助消解以及分散固相萃取技术。农药残留检测主要使用色谱学方法, 文中重点概述气相色谱、液相色谱方法以及相应的质谱联用技术, 高分辨质谱技术的发展可以为农药残留筛查系统的建立提供有力支撑。在此基础上提出基于粮油食品中重点关注的农药残留种类并建立农药残留的监测系统、软件系统及数据库, 进而建立农药残留的风险筛查系统, 为政府部门及产业部门掌握农产品农药污染情况提出切实可行的解决方案。

关键词: 农药残留; 色谱-质谱检测; 样品前处理; 筛查系统

Construction of pesticide residues screening system in foods

YANG Yong-Tan*, CHEN Shi-Heng, SHI Xiao-Mei

(Beijing Key Laboratory of Nutrition Health and Food Safety, COFCO Nutrition & Health Research Institute, Beijing 102209, China)

ABSTRACT: This article reviewed the kinds and damage of common pesticides, latest detection technique and pretreatment methods about pesticide residues in complex food matrix. Solid phase extraction, gel permeation chromatography, microwave assisted extraction and dispersive solid phase extraction technologies were mainly summarized. The detection technology of pesticide residues mainly used chromatography methods. This paper focused on the gas chromatography, liquid chromatography methods and the corresponding mass spectrometry method. The development of high resolution mass spectrometry technology can provide strong support for the establishment of pesticide residue detection and monitoring system. The pesticide residues monitoring system, software system and database based on the main pesticide residues concerned in grain and oil food were proposed, which can be used in the pesticide residues risk screening system. This pesticide residues screening system can be used for government and industry to master the pollution situation of pesticide residues in agricultural products and to propose the practical solution.

KEY WORDS: pesticide residues; chromatography-mass spectrometry detection; sample preparation; screening system

1 引言

农药在全世界范围内广泛应用, 目前全世界共有几千种, 我国常用的农药种类达几百种。每年农药的使用为

人类挽回粮食和其他农产品损失高达 30%, 同时缓解了人类因人口迅速增长产生的粮食供应数量不足的压力。化学农药在生产、运输、贮存等过程的应用, 实现了农产品的多样性和提高了农产品的品质, 从而改善了人们的生活质

*通讯作者: 杨永坛, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: yangyongtan@cofco.com

*Corresponding author: YANG Yong-Tan, Senior Engineer, Food Quality & Safety Center, COFCO Nutrition & Health Research Institute, No.4 Road, Future Science and Technology Park South, Beiqijia, Changping, Beijing 102209, China. E-mail: yangyongtan@cofco.com

量。化学农药的应用还可以控制传染疾病的媒介昆虫,挽救上千万人的生命。毋庸置疑,化学农药的应用对人类社会的进步和生产力的发展产生了巨大的促进和推动作用。但是,伴随化学农药的广泛应用,不可避免地产生了农药残留问题。农药残留(pesticide residues)是指由于农药的应用而残存于生物体、农产品和环境中的农药亲体及其具有毒理学意义的杂质、代谢转化产物和反应物等所有衍生物的总称^[1]。存在于食品、饲料和水、土壤、空气等环境中的农药残留,与其他有害环境化学品一起,造成食品安全和生态安全问题,不仅影响人们的身体健康,影响生态平衡和生物多样性,而且已成为国际农产品贸易中的主要质量指标,受到世界各国政府和民众的普遍重视与关注。

根据防治对象,可将农药分为杀虫剂、杀菌剂、杀螨剂、杀线虫剂、杀鼠剂、除草剂、脱叶剂、植物生长调节剂等。按化学结构分类有机合成农药的化学结构类型有数十种之多,主要的有:有机磷、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯、有机氯化物、有机硫化物、酰胺类化合物、脲类化合物、醚类化合物、酚类化合物、苯氧羧酸类、三氮苯类、二氮苯类、苯甲酸类、脘类、三唑类、杂环类、香豆素类、有机金属化合物等。按农药的毒性还可分为高毒性农药、中等毒性农药和低毒性农药,如甲胺磷、六六六等属于高毒性农药,而多菌灵和甲霜灵则属于低毒性农药^[2]。

随着社会经济发展和人们物质生活水平提高,人们需要大力发展农业生产,以保障粮食的安全供给;同时现代农业的发展也越来越依赖农药的使用。农药残留事件时有发生,给社会经济发展带来极大的困扰。农药经实验证明有些具有毒性,有些甚至具有致畸、致癌、致突变的特征。在农田施药过程中,直接降落在作物上的药量只占一小部分,大部分则散落在土壤中,或漂移到空气里,或被水流冲刷到池塘、湖和河流中,造成严重的环境污染。因此,农产品和加工食品中农药残留问题受到极大重视,也是在消费市场上极为敏感的问题。一旦农产品和加工食品农药残留超标,则会影响消费者的身体健康,引起长期毒性积累,导致慢性病的发生。同时农药残留事件(检出或超标)更有可能在消费市场上被别有用心之人利用,引起消费者恐慌,导致产业的非正常运行。农产品和加工食品中的农药残留需要人们去合理面对,需要准确和高效的检测手段进行客观、公正地评价,更需要政府、消费者和企业一起共同面对。建立农药残留的筛查系统对保障食品安全具有十分重要的意义。

2 农药残留的检测技术

农药残留分析包括样品前处理和仪器检测两大部分,目前色谱-质谱技术是农药残留分析中最常用的技术。有效的样品前处理可以消除基质干扰,保护分析仪器,提高准确度、精密度、选择性和灵敏度。

2.1 色谱技术

色谱技术是一种高效的分离技术,利用待分析组分在流动相和固定相间分配系数不同而进行分离测定。20世纪60年代初,气相色谱开始应用于农药残留分析,适用于沸点较低、热稳定性好的中小分子农药化合物。高效能的气相色谱柱可将农药组分和杂质分离,高灵敏度的检测器实现微量农药残留的分析,例如电子俘获检测器(electron capture detector, ECD)可以实现多种有机氯、菊酯类农药的分离和测定^[3-5];火焰光度检测器(flame photometric detector, FPD)对有机磷农药有很好的响应值^[6,7];氮磷检测器(nitrogen phosphorus detector, NPD)成为测定有机磷、氨基甲酸酯类农药的高选择性检测器^[8,9]。高效液相色谱法发展于20世纪70年代,适用于高沸点、热稳定性差、相对分子质量大的农药化合物分析,如部分有机磷农药和绝大部分氨基甲酸酯类农药^[10-12]。

2.2 色谱-质谱技术

近年来,色谱-质谱联用技术既发挥了色谱的高分离能力,又发挥了质谱的高鉴别能力,在农药残留分析中广泛应用^[13-15]。气相色谱-质谱(gas chromatography mass spectrometry, GC-MS)技术可采用选择离子监测模式(selected ion monitoring, SIM)分离气相上分不开的农药组分,检测灵敏度远高于气相的各种检测器,能够有效降低噪音提高信噪比。液相色谱-质谱(liquid chromatography mass spectrometry, LC-MS)的关键技术是高压操作的液相与高真空工作的质谱匹配接口技术,目前主要有电喷雾离子化(electrospray ionization, ESI)和大气压化学离子化(atmospheric pressure chemical ionization, APCI)技术。在多农药残留分析中,LC-MS技术使用最多的是四极质量分析器。LC-MS技术将应用范围极广的液相色谱与提供分子量和结构信息的质谱技术相结合,已成为农药残留分析的重要方法。

2.3 色谱-质谱/质谱技术

气相色谱-质谱/质谱(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)和液相色谱-三重四极杆质谱(liquid chromatography triple quadrupole mass spectrometry, LC-QqQ-MS)运用选择离子扫描(SIM)或多反应监测(multi-reaction monitoring, MRM)扫描方式,可用于农药残留确证检测,具有极高的灵敏度和选择性^[16,17]。LC-QqQ-MS也被用于已知农药化合物的筛选,但是当检测多个目标化合物或进行未知化合物的筛选时,单位分辨的四极杆质谱在全扫描模式下的灵敏度很差,不能满足残留分析的要求。高分辨质谱(包括飞行时间质谱和轨道阱质谱等)能够提供高质量准确度、高质量分辨率的全扫描数据,能够提取目标化合物的精确质量色谱图,可快速切换正负模式,能进行高通量的目标物或非目标物筛选,必将为农

药残留筛查系统的建立提供有力支撑。

3 农药残留的样品前处理技术

样品前处理是农药残留检测过程中的核心部分,是衡量检测方法先进性和实用性的关键步骤。食品安全检测的第一步就是最大限度地从样品中提取目标物,然后净化样品以降低其他杂质的干扰,最后浓缩富集目标物,为下一步的分析检测工作提供保障。然而食品基质复杂多样,其前处理过程充满复杂性和多样性。样品前处理可以有效消除食品基质的干扰,保护仪器,提高检测方法的准确度、精密度和选择性。食品安全检测分析的误差近 50% 来源于样品的准备和处理,而且大部分样品前处理所占用的工作量超过整个分析过程的 70%。因此,在现有检测仪器水平上,提高前处理技术水平是提高食品安全检测水平的关键。

近年来,样品前处理技术由传统的液液萃取、振荡提取、柱层析等技术,发展到现在的固相萃取、凝胶渗透色谱、微波辅助萃取、分散固相萃取等技术,这些技术已成为食品中农药残留检测分析常用的前处理方法,应用这些前处理方法可以对样品进行有效的净化,能够为食品中农药残留筛查系统的构建提供有力支持。

3.1 固相萃取技术

固相萃取(solid phase extraction, SPE)是 20 世纪 70 年代发展起来的一种样品前处理技术,也是目前最常用的一种前处理技术^[18-20]。它的发展原理基于液-固色谱理论,主要过程是利用固体吸附剂将液体样品中的目标化合物吸附,与样品的基体和干扰化合物分离,然后再利用洗脱液洗脱,也可选择吸附干扰杂质,让待测物留出,从而达到分离和富集的目的。固相萃取不需要大量互不相溶的溶剂,因而处理过程中不会产生乳化现象。它采用高效、高选择性的吸附剂,可以净化很小体积的样品(50 ~ 100 μL),能显著减少有机溶剂的用量,简化样品预处理过程。固相萃取能有效地将待测组分与干扰组分分离,避免处理过程中杂质的引入,减轻有机溶剂对操作人员和环境的影响。SPE 既可用于复杂样品中微量或痕量目标化合物的提取,又可用于净化、浓缩或富集,是目前国内外样品前处理中的主要技术。不仅有各种类型和规格型号的固相萃取小柱商品化产品,而且有多种固相萃取的专用装置出售,使固相萃取使用起来更加方便简单,更易实现样品净化过程的自动化。

3.2 凝胶渗透色谱技术

凝胶渗透色谱技术(gel permeation chromatography, GPC)已逐渐取代柱层析技术,成为食品安全分析中常用的一种净化技术,特别适用于有机污染物的痕量分析^[21]。它利用被分离物质分子量大小的不同进行分离,其作用类似一组分子筛,将样品溶液加到柱子上后,使用不同有机

溶剂淋洗,分子量大于目标分析物的脂肪、色素和蛋白质等干扰物先被淋洗出来,然后目标分析物按分子量大小相继被淋洗出来。凝胶渗透色谱技术最初主要用于分离蛋白质,但随着适用于非水溶剂分离的凝胶类型增加,凝胶渗透技术逐渐应用于食品中农药残留的分析检测。与吸附柱色谱等净化技术相比,凝胶渗透色谱技术具有净化容量大、使用范围广、重现性好、柱子可以重复利用以及自动化程度高等优点,适用于各种食品样品提取液的净化,尤其对脂类和色素含量高的样品净化特别有效。

3.3 微波辅助提取法

微波辅助提取(microwave assisted extraction, MAE)是 1986 年匈牙利学者 Ganzler 等人发现利用微波能萃取土壤、食品、饲料等固体物中的有机物,从而提出的一种新的少溶剂样品前处理方法^[22,23]。它能将微波与萃取技术巧妙地结合在一起,对样品进行微波加热,利用极性分子可迅速吸收微波能量的特性来加热一些具有极性的溶剂,达到萃取样品中目标化合物,分离杂质的目的,与传统的振荡提取法相比,微波辅助萃取具有快速高效、安全节能、环境友好和易于自动控制等优点,适用于易挥发物质如农药等的提取,并可同时进行多个样品的提取。微波技术开始主要是用于无机分析的样品预处理即微波消化,从 1986 年起微波能开始应用到有机分析中的样品预处理,现在已广泛应用于食品中农药残留的分析检测。未来能够实现微波萃取与分析检测仪器的在线联用、自动化将是 MAE 技术在分析化学中的又一发展方向。

3.4 分散固相萃取技术

2003 年由 Anastassiades 和 Lehotay 等^[24,25]研究建立的分散固相萃取(dispersive solid phase extraction, SPE)技术,因具有快速(quick)、简单(easy)、便宜(cheap)、有效(effective)、可靠(rugged)和安全(safe)的特点,而得名 QuEChERS 方法。该方法是利用酸化乙腈萃取样品中农药残留,无水硫酸镁盐析分层,经伯仲胺(primary secondary amine, PSA)和石墨化碳(graphitized carbon black, GCB)吸附剂进行分散固相萃取净化之后进行定量和确证分析,已广泛应用于有机氯类、有机磷类、拟除虫菊酯类、氨基甲酸酯类及杀菌剂的残留检测。

4 建立主要食品农药残留的监测系统、软件系统和数据库

4.1 建立食品中需重点关注的农药残留的监测系统

针对主要产品和市场上蔬菜水果进行农药残留情况普查,可获得大量的数据和分析结果。其中可以总结出各种食品(包括主要农产品和蔬菜水果)中被检出频次最高的农药成分,将这些农药成分列入各种食品农残检测清单。

同时对最新的国家标准食品中农药最大残留限量 GB2763-2014 中对各种食品的相关农药残留限量进行分析、梳理和总结,将各种食品中有残留限量的相关农药也列入检测清单中。将这些清单形成各种食品关键农药残留的动态监测目标库,在日常监测工作中将以这些清单为主要目标;同时通过高分辨质谱的谱库检索功能,在日常监测工作中如发现其他农药组分,则将监测目标库进行实时更新,以提高农药残留监测系统的全面性。

建立的食品中农药残留监测系统,可以对各种主要农产品和蔬菜水果首先进行高分辨质谱的农药组分筛查,同时进行半定量检测。该检测方法将对各种食品采用统一的前处理方法进行样品的粉碎,农药的提取、净化和浓缩。前处理方法将以基于分散固相萃取的 QuEChERS 技术为主导方法,检测方法以高分辨质谱为主,包括气相色谱串联飞行时间质谱(gas chromatography quadrupole time of flight mass spectrometry, GC-Q-TOFMS)、液相色谱串联飞行时间质谱(liquid chromatography quadrupole time of flight mass spectrometry, LC-Q-TOFMS)和液相色谱轨道阱质谱(liquid chromatography quadrupole orbitrap, LC-Orbitrap)。一旦有检出,并且超过一定浓度阈值时将进行进一步准确定量检测实验。将先按照各种农药组分的物理化学特性,确立各种农药成分的准确定量检测方法。其中有机磷类农药的检测将以 GC-SPD 为主,基质较为简单的食品(如大米、小麦和番茄酱等)中有机氯和拟除虫菊酯类农药的检测将以 GC-ECD,基质复杂的食品(如茶叶、葡萄酒等)中有机氯和拟除虫菊酯类农药的检测将以 GC-MS/MS 为主,其他类型的农药如氨基甲酸酯类农药则以 LC-MS/MS 为主。所有检测方法均需通过加标回收率、线性范围和重复性的方法学考察,确认所有检测农药的色谱峰或提取离子流图均不受基质干扰,检出限小于最大残留限量的十分之一。在保证定量精度条件下减少实验成本,农药残留量的定量过程采用基质匹配的单点外标法。

4.2 软件系统

样品前处理和色谱-质谱的检测方法是各种食品中农药残留监测系统的主要组成部分。通过大量的方法学优化实验,确定农药残留监测系统内各种检测方法中前处理技术的操作参数,如各种食品的样品制备方法(粉碎或匀浆)、溶剂提取方式(振荡或超声辅助提取,提取溶剂种类和体积,提取时间长短和提取次数等)、净化方法等。另外还须通过对比各种色谱、质谱条件,获得最优的实验条件。色谱条件包括色谱柱的选择,流动相或者载气流速,程序升温条件,梯度洗脱条件,检测器条件,各种农药组分的保留时间,内标化合物的保留时间等。质谱条件包括各种农药化合物的母离子、子离子,驻留时间等。

这些诸多的参数以及检测方法的每个步骤都可以通过软件程序编写的方式固定下来,形成各个检测方法。每

个方法均是基于实验操作者在实际操作过程中的每个步骤而编写成实用、有效的操作指南,更可以成为实验操作者的辅助工具,如确定内标化合物的保留时间之后,即可通过方法确定每个农药组分的保留时间,为实验操作人员提供参考。实验操作者在实验过程中均可通过检测方法了解到每个步骤需要用到的仪器、设备和溶剂,同时方法中还配备有操作图片或视频供没有操作经验的人员尽快熟悉操作步骤。

检测方法均是基于某个型号的色谱-质谱仪器,因此在方法包开发过程中需要与仪器供应商联系,获得该仪器设备控制程序软件的参数协议和控制方式,以方便检测方法与仪器控制程序之间的通信,大大提高检测方法的实用性。同时检测方法还可实现访问仪器后运行软件所获得的保留时间、积分或定量等相关结果,极大方便操作者快速有效获得实验数据。

检测方法开发过程中需要得到仪器供应商的授权,如由于安全或知识产权问题无法获得授权,则可做成手动输入模式,提高结果统计的方便性。

实验室人员可利用上述检测方法和软件,对每日从批发市场或零售市场收集的主要食品样本进行农药残留监测,从数据中统计分析出各种主要食品农药残留的变化趋势,为决策部门和消费者提供参考。

4.3 建立食品中农药残留的筛查系统

农药残留筛查系统的基本工作流程是:首先在各个农残检测实验室实施实验室资源管理系统,并以实验室资源管理系统作为农残检测数据的采集和自动汇总上报平台,通过计算机网络及时收集汇总检测数据;然后,对得到的数据进行处理,主要是数据分析和筛选,从而得到用于筛查的监测数据,放入农残监测数据仓库;最后,利用数理统计、地理分析和数据挖掘等技术对得到的监测数据库和农药残留限量数据库进行深入研究分析,得到筛查信息。

农药残留筛查系统主要包括数据处理、信息筛查和趋势分析三大功能。数据处理由数据检测、数据清洗、数据筛选系统和农药残留限量数据库实现。数据检测系统负责各农残检测实验室检测数据的采集、传递、汇总、上报;数据清洗系统用于对从检测数据管理系统采集的原始数据按预先设定的规则进行转换,以符合数据分析规范化的要求;数据筛选系统用于将符合系统监测范围和规范化要求的数据载入数据仓库;农药残留限量数据库用于收集、整理和提供有关法则、标准和科学数据。信息筛查由筛查系统实现,即按预先设定的规则对原始数据进行扫描,针对不符合情况发出筛查通告,并根据严重程度提出措施意见。趋势分析由决策支持系统实现。决策支持系统是对数据库中的数据实时分析处理,作为决策提供各种支持信息的一部分,包括数据分析、趋势分析和状态评估三部分内容。

食品中农药残留筛查系统的建立,能够使政府部门及时掌握农产品农药污染程度,进而提出切实可行的解决方案,保障农产品安全,提高农产品品质。目前我们已初步开展了茶叶、葡萄酒中农残筛查系统的建立,按上述筛查系统建立的步骤实现了茶叶、葡萄酒中农药残留筛查系统的建立。

5 小结

对常见农药的种类、农药残留的危害及有关农药残留的最新检测技术和复杂基质样品的前处理技术进行概述。在此基础上提出了基于粮油食品中重点关注的农药残留种类建立农药残留的监测系统、软件系统及数据库,进而建立农药残留的风险筛查系统。

参考文献

- [1] NY/T 1667.6-2008. 农药登记管理术语第6部分:农药残留[S]. NY/T 1667.6-2008. Terminology of pesticide registration management part 6: pesticide residue [S].
- [2] 张东学. 农药基础知识及注意事项[J]. 现代农业科技, 2014, 1(19): 165-167.
Zhang DX. Basic knowledge and announcements of pesticides [J]. Mod Agric Sci Technol, 2014, 1(19): 165-167.
- [3] Guan HX, Brewer WE, Garris ST, *et al.* Multiresidue analysis of pesticides in fruits and vegetables using disposable pipette extraction and micro-luke method [J]. J Agric Food Chem, 2010, 58(10): 5973-5981.
- [4] Sharif Z, Man YBC, Hamid NSA, *et al.* Determination of organochlorine and pyrethroid pesticides in fruits and vegetables using solid phase extraction clean-up cartridges [J]. J Chromatogr A, 2006, 1127(1-2): 254-261.
- [5] 杨永坛, 陈士恒, 史晓梅, 等. 气相色谱法快速测定茶叶中有机氯、拟除虫菊酯和有机磷农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(8): 2500-2511.
Yang YT, Chen SH, Shi XM, *et al.* Rapid determination of multi-residues of organochlorine, pyrethroid and organophosphorus in tea by gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(8): 2500-2511.
- [6] Simplicio AL, Boas LV. Validation of a solid-phase microextraction method for the determination of organophosphorus pesticides in fruits and fruit juice [J]. J Chromatogr A, 1999, 833(1): 35-42.
- [7] Xiao Q, Hu B, Yu CH, *et al.* Optimization of a single-drop microextraction procedure for the determination of organophosphorus pesticides in water and fruit juice with gas chromatography-flame photometric detection [J]. Talanta, 2006, 69(4): 848-855.
- [8] Pardue JR. Multiresidue method for the chromatographic determination of triazine herbicides and their metabolites in raw agricultural products [J]. J AOAC Int, 1995, 78(3): 856-862.
- [9] 李永库, 李晓静, 徐远金. 固相萃取-毛细管气相色谱法测定茶叶中11种残留有机磷农药[J]. 理化检验(化学分册), 2008, 44(6): 563-569.
Li YK, Li XJ, Xu YJ. SPE-GC determination of 11 residual organophosphorus pesticides in tea with capillary chromatographic column [J]. Phys Chem Anal (Chem Anal), 2008, 44(6): 563-569.
- [10] Gebreegzi YT, Foster GD, Khan SU. Simultaneous determination of carbaryl, malathion, fenitrothion and diazinon residues in seeds [J]. J Agric Food Chem, 2000, 48(11): 5165-5168.
- [11] 邵金良, 黎其万, 刘宏程, 等. 高效液相色谱法测定蔬菜中8种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 现代食品科技, 2011, 27(7): 856-860.
Shao JL, Li QW, Liu HC, *et al.* Determination of eight carbamate pesticides in vegetables by high performance liquid chromatography [J]. Mod Food Sci Technol, 2011, 27(7): 856-860.
- [12] 林维宣, 田苗, 李继业, 等. 双柱固相萃取-高效液相色谱法测定大米中氨基甲酸酯类农药残留量的研究[J]. 中国粮油学报, 2003, 18(2): 79-84.
Lin WX, Tian M, Li JY, *et al.* High-performance liquid chromatographic determination of n-methylcarbamate pesticides in rice by two cartridges of solid-phase extraction clean up [J]. J Chin Cereals Oils Assoc, 2003, 18(2): 79-84.
- [13] 陈红平, 刘新, 汪庆华, 等. 气相色谱-质谱法同时测定茶叶中72种农药残留量[J]. 食品科学, 2011, 32(6): 159-164.
Chen HP, Liu X, Wang QH, *et al.* Simultaneous determination of 72 pesticide residues in tea by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Sci, 2011, 32(6): 159-164.
- [14] 贾玮, 凌云, 郝静, 等. 在线凝胶渗透色谱串联气相色谱-质谱快速测定粮谷及油料作物中29种农药残留[J]. 分析测试学报, 2011, 27(7): 856-860.
Jia W, Ling Y, Hao J, *et al.* Rapid determination of 29 pesticide residues in cereals and oil crops by online gel permeation chromatography coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2011, 27(7): 856-860.
- [15] Argauer RJ, Eller K, Pfeil RM, *et al.* Determination ten synthetic pyrethroids in lettuce and ground meat by using ion-trap mass spectrometry and electron-capture gas chromatography [J]. J Agric Food Chem, 1997, 45(1): 180-184.
- [16] 邓龙, 郭新东, 何强, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定动物肌肉组织中氨基甲酸酯类杀虫剂及其代谢残留[J]. 食品科学, 2012, 33(4): 209-213.
Deng L, Guo XD, He Q, *et al.* Simultaneous determination of carbamate insecticides and metabolite residues in animal muscle by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Sci, 2012, 33(4): 209-213.
- [17] Kmeilar B, Pareja L, Ferrer C, *et al.* Study of the effects of operational parameters on multi-residue pesticide analysis by LC-MS/MS [J]. Talanta, 2011, 84(2): 262-273.
- [18] Stajnbaher D, Zupancic-Kralj L. Multiresidue method for determination of 90 pesticides in fresh fruits and vegetables using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2003, 1015(1-2): 185-198.
- [19] Montes R, Rodriguez I, Ramil M, *et al.* Solid-phase extraction followed by dispersive liquid-liquid microextraction for the sensitive determination of selected fungicides in wine [J]. J Chromatogr A, 2009, 1216(29): 5459-5466.
- [20] Albero B, Sanchez-Brunete C, Tadeo JL. Multiresidue determination of pesticides in juice by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Talanta, 2005, 66(4): 917-924.
- [21] Pang GF, Cao YZ, Zhang JJ, *et al.* Validation study on 660 pesticide residues in animal tissues by gel permeation chromatography cleanup/gas

- chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1125(1): 1-30.
- [22] Esteve-Turrillas FA, Aman CS, Pastor A, *et al.* Microwave-assisted extraction of pyrethroid insecticides from soil [J]. *Anal Chem Acta*, 2004, 522(1): 73-78.
- [23] Ho WH, Hsieh SJ. Solid phase microextraction associated with microwave assisted extraction of organochlorine pesticides in medicinal plants [J]. *Anal Chem Acta*, 2001, 428(1): 111-120.
- [24] 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.
- [25] Diez C, Traag W. A, Zommer P, *et al.* Comparison of an acetonitrile

extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" method with classical multi-residue methods for the extraction of herbicide residues in barley samples [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1131(1-2): 11-23.

(责任编辑: 李振飞)

作者简介



杨永坛, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: yangyongtan@cofco.com