

气液微萃取仪联用气相色谱-质谱仪检测果蔬 中农药残留量

王 钊^{1,2}, 李婉莹^{1,2}, 高汉勇^{1,2}, 金香子^{1,2}, 孙华泽^{1,2}, 郭子钰^{1,2}, 邹依霖^{1,2},
赵锦花^{1,2}, 石金娥³, 李 宁³, 柴竹林³, 李 刚³, 华 蕾³, 李东浩^{1,2*}

(1. 延边大学长白山生物资源与功能分子教育部重点实验室, 延吉 133002;

2. 延边大学理学院, 延吉 133002; 3. 吉林省食品检验所, 长春 130103)

摘 要: 目的 建立气液微萃取仪(gas-liquid microextraction, GLME)与气相色谱质谱联用仪(gas chromatography-mass spectrography, GC-MS)测定食品中农药残留。**方法** 称取 0.1 g 匀浆样品直接加入 GLME 中进行萃取净化, 定容至 100 μ L, 结合内标法通过 GC-MS 检测分析。**结果** 30 种农药在 0.001~1 mg/kg 浓度范围内线性良好, 相关系数在 0.9951~0.9999, 检出限为 0.001~0.021 mg/kg, 定量限为 0.003~0.070 mg/kg, 平均回收率为 67%~119%($n=3$), 相对标准偏差在 1%~26%之间。**结论** 该方法快速、准确, 能满足果蔬类中多种农药残留的定性定量分析。

关键词: 农药残留; 水果; 蔬菜; 气液微萃取仪; 气相色谱质谱仪

Detection of pesticide residues in fruits and vegetables by gas-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrography

WANG Zhao^{1,2}, LI Wan-Ying^{1,2}, KAW Han-Yeong^{1,2}, JIN Xiang-Zi^{1,2}, SUN Hua-Ze^{1,2},
GUO Zi-Yu^{1,2}, ZOU Yi-Lin^{1,2}, ZHAO Jin-Hua^{1,2}, SHI Jin-E³, LI Ning³,
CHAI Zhu-Lin³, LI Gang³, HUA Lei³, LI Dong-Hao^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Natural Resource of the Changbai Mountain and Functional Molecular, Ministry of Education, Yanbian University, Yanji 133002, China; 2. Faculty of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China; 3. Ji Lin Institute For Food Control, Changchun 130103, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of pesticide residues in fruits and vegetables by gas-liquid microextraction (GLME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Method** The 0.1 g of homogeneous sample was directly added into GLME for extraction and purification. The volume was adjusted to 100 μ L and the samples were analyzed by GC-MS with internal standard method. **Result** The 30 kinds of pesticide had good linear relationships in the range of 0.001~1 mg/kg, and the correlation coefficients were 0.9951~0.9999. The limits of detection were 0.001~0.021 mg/kg and the limits of quantitation were 0.003~0.070 mg/kg. The average recoveries were 67%~119% ($n=3$) with relative standard deviations of 1%~26%. **Conclusion** The method is fast and accurate, which can satisfy the quantitative analysis of various pesticide residues in fruits and vegetables.

KEY WORDS: pesticide residues; fruits; vegetables; gas-liquid microextraction; gas chromatography-mass spectrometry

*通讯作者: 李东浩, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为环境分析。E-mail: dhli@ybu.edu.cn.

*Corresponding author: LI Dong-Hao, Professor, Key Laboratory of Natural Resource of the Changbai Mountain and Functional Molecular, Yanbian University Ministry of Education, Park Road 977, Yanji 133002, China. E-mail: dhli@ybu.edu.cn

1 引言

近年来, 水果、蔬菜等各类食品中的农药残留问题已经成为全球性的危险问题^[1-3], 残留的农药具有破坏人体免疫系统、增加消化系统癌变风险、神经功能紊乱、影响孕妇和胎儿等危害, 对生态环境和人类健康有着严重威胁^[4-8]。检测食品中的农药残留势在必行。目前农残前处理方法中超声波辅助萃取、液液萃取、固相萃取和凝胶渗透色谱等已经广泛应用于农残检测, 但传统前处理方法存在价格昂贵、耗时耗力、实验操作复杂繁琐等缺点^[9-12], 无法适应农药残留快速测定需要。目前食品安全抽检监测工作中, 迫切需要一种更快、准确性和灵敏度更高的样品前处理方法结合小型化的气相色谱-质谱仪, 来实现农药残留的快速检测。气液微萃取技术是由气流吹扫微注射萃取(gas purge micro-syringe extraction)技术发展而成, 通过加热样品进而对不同沸点的物质实现分离^[13], 是近年来开发的一种集成化的样品前处理方法, 适用于对挥发性或半挥发性物质进行快速的分离。本文将自行研制的气液微萃取仪(gas-liquid microextraction, GLME)与气相色谱质谱仪(gas chromatography-mass spectrography, GC-MS)联用, 建立了一种对果蔬类样品中残留农药的快速、准确的前处理方法, 可在 5 min 内完成萃取及净化, 与传统前处理方法相比具有简单、快速、经济等优点^[14,15], 为农药残留的快速检测提供依据。

2 材料与amp;方法

2.1 仪器与试剂

仪器: FA25 匀浆机(德国布鲁克公司); 气液微萃取仪(GLME, 实验室自组研发); GC 2010 QPMS 2010 quadruple MS 气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司)。

试剂: 丙酮(色谱纯, 加拿大 Fisher 公司); 正己烷(色谱纯, 加拿大 Fisher 公司); 内标标准品氘代萘、四氯间二甲苯、磷酸三苯酯(美国 Accustandard 公司); 农残标准品(北京坛墨质检科技有限公司); 无水 Na_2SO_4 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \geq 99\%$, 中国成都化工有限公司, 用前在 400 °C 灼烧 12 h, 贮于干燥器中, 冷却后备用)。

2.2 实验方法

2.2.1 溶液配制

标准溶液: 准确移取一定量的农药标准品溶液于 20 mL 容量瓶中, 用正己烷定容至刻度, 各配制成 1 和 10 mg/L 混合标准溶液。

替代内标溶液: 氘代萘(naphthalene- d_8)、四氯间二甲苯(TCMX)、磷酸三苯酯(triphenyl phosphate)。准确移取一定体积的替代内标溶液于 20 mL 容量瓶中, 用正己烷定容

至刻度, 各配制成 1 和 10 mg/L 混合内标标准溶液。

仪器内标: 氘代菲(phenanthrene- d_{10})。准确移取仪器内标母液于 20 mL 容量瓶中, 用正己烷定容至刻度, 各配制成 1 和 10 mg/L 储备液。

标准系列工作液: 准确吸取混合标准溶液(10 mg/L), 用正己烷逐级稀释, 配置成浓度分别为 1、5、10、50、100、200、500、1000 和 2000 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列溶液, 同时加入替代内标储备液(10 mg/L), 使内标浓度均为 200 $\mu\text{g/L}$ 。

2.2.2 样品前处理

(1) 采样和试样制备

蔬菜样品取样部位按 GB 2763-2016 附录 A 执行, 将样品切碎混匀均一化制成匀浆, 制备好的试样装入洁净的盛样容器内, 密封并标明标记。将试样于 -18 °C 冷冻保存。

(2) 提取

称取 0.1 g 试样(精确至 0.001 g), 加入到样品管中, 加入替代内标(加标实验加入目标物), 取 50 μL 正己烷萃取液加入到 200 μL 衬管里作为接收相, 样品管加入到样品槽, 设定萃取温度: 300 °C、气流流速: 2 mL/min、冷凝温度: 0 °C、萃取时间: 5 min 等条件, 运行 GLME 仪器, 待萃取结束后, 洗脱, 定容样液体积约为 80 μL , 加入 20 μL 氘代菲(phenanthrene- d_{10}), 混匀, 用于气相色谱-质谱测定。

2.2.3 气相色谱-质谱条件

(1) 气相色谱条件

安捷伦 DB-5MS 石英毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm)。色谱柱温度程序: 40 °C 保持 1 min, 然后以 20 °C/min 程序升温至 130 °C, 再以 5 °C/min 升温至 220 °C, 保持 1 min, 再以 5 °C/min 升温至 250 °C, 保持 1 min, 再以 10 °C/min 升温至 290 °C, 保持 7.5 min, 再以 10 °C/min 升温至 300 °C, 保持 2 min。

(2) 质谱条件

载气: 氦气, 纯度 $\geq 99.999\%$, 流速 1.34 mL/min。进口温度: 290 °C, 进样体积: 2.0 L, 进样方式: 不分流进样, 电离模式: 电子轰击(EI), 轰击能量: 70 eV, 离子源温度: 230 °C, GC-MS 接口温度: 280 °C。选择离子监测: 每种化合物分别选择一个定量离子, 2~3 个定性离子。每组所有需要检测的离子按照出峰顺序, 分时段分别检测。每种化合物的保留时间、定量离子、定性离子及定量离子与定性离子的丰度比值, 参见表 1。

2.2.4 定性测定

进行样品测定时, 如果检出的色谱峰的保留时间与标准样品相一致, 并且在扣除背景后的样品质谱图中, 所选择的离子均出现, 而且所选择的离子丰度比与标准样品的离子丰度比相一致(相对丰度 $>50\%$, 允许 $\pm 10\%$ 偏差; 相对丰度 $>20\sim 50\%$, 允许 $\pm 15\%$ 偏差; 相对丰度 $>10\sim 20\%$, 允许

±20%偏差; 相对丰度≤10%, 允许±50%偏差), 则可判断样品中存在这种农药或相关化学品。如果不能确证, 应重新进样, 以扫描方式(有足够灵敏度)或采用增加其他确证离子的方式或用其他灵敏度更高的分析仪器来确证。

2.2.5 定量测定

为准确测定样品的回收率, 本方法采用内标法单离子定量测定, 仪器内标为氘代菲(phenanthrene-D₈), 各化合物测定条件见表1。

表1 化合物的保留时间、定量离子、定性离子及定量离子与定性离子的丰度比值
Table 1 Retention time, precursor ion, quantification ion and the peak ratio between precursor ions and quantification ions of the compounds

序号	化合物	保留时间 (min)	定量离子(<i>m/z</i>)	定性离子 1 (<i>m/z</i>)	定性离子 2 (<i>m/z</i>)
内标	氘代萘(naphthalene-D ₈)	7.75	136	137(11.1)	134(9.14)
内标	四氯间二甲苯(TCMX)	15.28	207	244(75)	136(50)
内标	磷酸三苯酯(TPP)	31.09	326	325(80.62)	77(74.21)
1	四氯硝基苯(tecnazene)	14.72	261	203(135)	215(113)
2	地虫硫磷(fonofos)	18.64	246	137(141)	174(15)
3	嘧霉胺(pyrimethanil)	19.08	198	199(45)	200(5)
4	马拉硫磷(malathion)	22.32	173	158(36)	143(15)
5	倍硫磷(fenthion)	22.81	278	169(16)	153(9)
6	二甲戊灵(pendimethalin)	23.96	252	220(22)	162(12)
7	戊菌唑(penconazole)	24.31	248	250(33)	161(50)
8	环氧七氯(heptachlor epoxide)	24.26	353	355(80)	315(50)
9	苯线磷(fenamiphos)	26.33	303	154(56)	288(31)
10	己唑醇(hexaconazole)	26.58	214	231(62)	256(26)
11	苯霜灵(benlaxyl)	29.67	148	206(32)	325(8)
12	戊唑醇(tebuconazole)	30.98	250	163(55)	252(36)
13	增效醚(piperonyl butoxide)	31.29	176	177(33)	149(14)
14	敌敌畏(dichlorvos)	8.29	109	185(34)	220(7)
15	六六六(d-HCH)	20.00	219	217(80)	181(99)
16	五氯苯胺(pentachloroaniline)	20.24	265	263(63)	230(8)
17	七氯(heptachlor)	21.19	272	237(40)	337(27)
18	毒死蜱(chlorpyrifos)	22.61	314	258(57)	286(42)
19	艾氏剂(aldrin)	22.64	263	265(65)	293(40)
20	对硫磷(parathion)	22.98	291	186(23)	235(35)
21	反式氯丹(<i>g</i> -chlordane)	25.35	373	375(96)	377(51)
22	硫丹-1(endosulfan-1)	25.89	241	265(66)	339(46)
23	稻瘟灵(isoprothiolane)	26.64	290	231(82)	204(88)
24	4,4'-滴滴伊(<i>p,p'</i> -DDE)	26.94	318	316(80)	246(139)
25	狄氏剂(dieldrin)	27.06	263	277(82)	380(30)
26	异狄氏剂(endrin)	27.96	263	317(30)	345(26)
27	硫丹-2(endosulfan-2)	28.51	241	265(66)	339(46)
28	2,4'-滴滴涕(<i>o,p'</i> -DDT)	28.83	235	237(63)	165(37)
29	顺式-氯菊酯(<i>cis</i> -permethrin)	35.71	183	184(15)	255(2)
30	反式-氯菊酯(<i>trans</i> -permethrine)	35.95	183	184(15)	255(2)

3 结果与分析

3.1 果蔬类样品中样品加标回收率

7 种果蔬类样品(西红柿、韭菜、娃娃菜、胡萝卜、樱桃、苹果、葡萄)中 3 种替代内标及 30 种农药回收率 GC-MS 检测结果如表 2。

由表 2 结果可以看出, 3 种替代内标及 30 种目标物都

有较高的回收率, 在 67%~119%之间。该方法可用于食品中农残的检测。

3.2 方法线性范围及检出限、定量限

由表 3 可知, 30 种农药在 0.001~1 mg/kg 浓度范围内线性良好, 相关系数在 0.9951~0.9999, 检出限为 0.001~0.021 mg/kg, 定量限为 0.003~0.070 mg/kg。

表 2 样品加标回收率及相对标准偏差($n=3$)
Table 2 Recoveries and relative standard deviations of the spiked matrices ($n=3$)

化合物	西红柿		韭菜		娃娃菜		胡萝卜		樱桃		葡萄		苹果	
	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
氘代萘	70	15	100	21	79	10	84	21	77	22	74	15	69	15
四氯间二甲苯	85	10	94	17	85	13	110	16	71	22	70	7	83	11
磷酸三苯酯	93	18	97	10	71	23	112	5	117	21	74	16	82	11
四氯硝基苯	102	13	97	22	111	8	91	19	74	22	78	7	70	12
地虫硫磷	83	13	87	12	97	7	73	5	80	18	82	13	112	17
噁霉胺	95	19	87	16	98	9	80	8	71	21	114	21	71	17
马拉硫磷	85	15	95	22	106	15	101	4	103	20	99	9	83	14
倍硫磷	90	17	119	21	118	11	74	5	69	17	70	11	70	10
二甲戊灵	104	10	91	22	93	14	85	14	70	22	76	15	70	16
戊菌唑	82	17	76	9	87	10	78	11	74	12	93	22	78	9
环氧七氯	84	15	113	7	85	16	70	1	96	24	67	16	75	10
苯线磷	82	19	80	7	91	11	77	8	70	12	77	13	89	11
已唑醇	81	16	81	4	87	10	78	14	72	26	73	11	84	17
苯霜灵	81	9	73	7	79	9	76	8	71	16	70	11	71	8
戊唑醇	83	15	81	12	99	8	80	18	72	12	93	15	87	5
增效醚	75	7	99	25	82	13	70	1	70	12	72	17	73	19
敌敌畏	89	16	99	24	117	5	101	23	71	18	77	10	82	20
六六六	86	7	95	12	90	6	84	16	68	14	72	7	87	7
五氯苯胺	78	13	93	22	90	5	76	7	67	18	67	12	107	8
七氯	91	11	95	24	99	9	76	4	72	12	70	21	99	10
毒死蜱	73	4	87	17	94	8	81	6	68	22	73	14	87	7
艾氏剂	108	16	111	20	107	14	94	18	78	12	72	13	74	12
对硫磷	75	11	78	18	91	11	79	14	70	12	95	18	84	16
反式氯丹	80	9	82	16	93	10	78	12	89	16	78	22	70	9
硫丹-1	80	10	84	16	87	8	75	9	67	12	70	13	76	7
稻瘟灵	79	18	77	10	83	10	76	9	87	13	84	18	81	10
4,4'-滴滴伊	79	6	83	12	83	12	73	8	67	16	78	7	72	12
狄氏剂	75	8	86	12	86	10	74	5	80	7	84	9	73	10
异狄氏剂	77	7	96	18	87	11	80	3	73	12	76	15	79	11
硫丹-2	83	17	90	7	87	16	74	10	65	22	71	13	81	4
2,4'-滴滴涕	86	10	115	3	112	7	83	4	74	20	70	5	83	12
顺式-氯菊酯	79	4	82	12	84	14	75	11	70	18	69	6	82	9
反式-氯菊酯	74	7	81	12	89	9	82	17	67	16	78	4	71	7

表 3 30 种农残的方法线性范围、检出限及定量限
Table 3 Linear ranges, limits of detection limit, and limits of quantitation of 30 pesticide residues

农药名称	线性范围 (mg/kg)	线性方程	相关系数	检出限 (mg/kg)	定量限(mg/kg)
四氯硝基苯	0.001~1	$Y=0.322X-0.0918$	$r=0.9966$	0.002	0.007
地虫硫磷	0.001~1	$Y=0.026X-0.001$	$r=0.9999$	0.007	0.023
啉霉胺	0.001~1	$Y=0.1253508X-0.004$	$r=0.9999$	0.018	0.060
马拉硫磷	0.001~1	$Y=0.623X-0.031$	$r=0.9998$	0.006	0.020
倍硫磷	0.001~1	$Y=0.0912X-0.004$	$r=0.9998$	0.006	0.020
二甲戊灵	0.001~1	$Y=0.142X-0.049$	$r=0.9951$	0.021	0.070
戊菌唑	0.001~1	$Y=0.19X-0.034$	$r=0.9989$	0.002	0.007
环氧七氯	0.001~1	$Y=0.136X-0.022$	$r=0.9971$	0.004	0.013
苯线磷	0.001~1	$Y=0.221X-0.013$	$r=0.9999$	0.006	0.020
已啉醇	0.001~1	$Y=0.086X-0.015$	$r=0.9989$	0.012	0.040
苯霜灵	0.001~1	$Y=0.087X-0.005$	$r=0.9999$	0.006	0.020
戊啉醇	0.001~1	$Y=0.016X-0.002$	$r=0.9984$	0.001	0.003
增效醚	0.001~1	$Y=0.0004X+0.0003$	$r=0.9964$	0.010	0.030
敌敌畏	0.001~1	$Y=0.037X-0.015$	$r=0.9986$	0.002	0.007
六六六	0.001~1	$Y=0.287X-0.023$	$r=0.9998$	0.004	0.013
五氯苯胺	0.001~1	$Y=0.075X-0.0266$	$r=0.9988$	0.011	0.037
七氯	0.001~1	$Y=0.093X-0.017$	$r=0.9987$	0.002	0.007
毒死蜱	0.001~1	$Y=0.074X-0.025$	$r=0.9989$	0.004	0.013
艾氏剂	0.001~1	$Y=0.037X-0.01$	$r=0.9951$	0.010	0.030
对硫磷	0.001~1	$Y=0.008X+0.0003$	$r=0.9995$	0.012	0.040
反式氯丹	0.001~1	$Y=0.026X-0.002$	$r=0.9990$	0.015	0.050
硫丹-1	0.001~1	$Y=0.01X-0.002$	$r=0.9977$	0.009	0.030
稻瘟灵	0.001~1	$Y=0.042X-0.01$	$r=0.9960$	0.016	0.053
4,4'-滴滴伊	0.001~1	$Y=0.148X-0.019$	$r=0.9986$	0.014	0.047
狄氏剂	0.001~1	$Y=0.033X-0.002$	$r=0.9989$	0.018	0.060
异狄氏剂	0.001~1	$Y=0.034X-0.011$	$r=0.9988$	0.017	0.057
硫丹-2	0.001~1	$Y=0.02X-0.002$	$r=0.9985$	0.012	0.040
2,4'-滴滴涕	0.001~1	$Y=0.061X-0.011$	$r=0.9977$	0.008	0.027
顺式-氯菊酯	0.001~1	$Y=0.307X+0.005$	$r=0.9999$	0.011	0.037
反式-氯菊酯	0.001~1	$Y=0.306X+0.006$	$r=0.9998$	0.005	0.017

3.3 果蔬类样品中农药残留检测结果

本实验方法在西红柿样品中检测出啉霉胺(pyrimethanil), 胡萝卜样品中检测到三唑磷(triadimenol), 在苹果、樱桃样品中检测到顺式-氯菊酯(*cis*-permethrin), 结果分别为 899、224、8.80 及 30.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 均低于国家标准 GB 2763-2016 食品安全国家标准中食品中农药最大残留限量对相关产品的规定。

4 结 论

本文以果蔬类食品为样品, 以 GLME 联用 GC-MS 方法, 对西红柿、韭菜、娃娃菜及胡萝卜蔬菜样品与苹果、葡萄及樱桃水果样品中 30 种农残进行检测。此方法用于检测果蔬类样品中农残, 实验过程仅需 5 min, 其基质加标回收率范围为 67%~119%, 相对标准偏差范围为 1%~26%($n=3$),

定量限为 0.003~0.070 mg/kg。实验结果表明, GLME 具有操作简单、快速、溶剂及样品量少等优势, 对于果蔬类农产品中农药残留的快速检测具有很大优势。将本方法应用于目前市场销售的果蔬类样品中残留农药的分析, 检测出嘧霉胺、三唑磷、顺式-氯菊酯等部分农药, 其浓度低于食品安全国家标准限量。相信对此技术的不断改进与更新之后, GLME 将是农残等有机污染物的现场快速检测的首选前处理方法, 可适用于水果及蔬菜等农产品中多种农药残留的快速分析, 对于果蔬类食品中农残的安全监测中具有广泛的利用空间。

参考文献

- [1] Yang T, Zhou R, Jiang D, *et al.* Rapid detection of pesticide residues in Chinese herbal medicines by fourier transform infrared spectroscopy coupled with partial least squares regression [J]. *J Spectrosc*, 2016: 1-9.
- [2] Chen J, Huang Y, Kannan P, *et al.* Flexible and adhesive surface enhance raman scattering active tape for rapid detection of pesticide residues in fruits and vegetables [J]. *Anal Chem*, 2016, 88(4): 2149-2155.
- [3] Banerjee K, Utture S, Dasgupta S, *et al.* Multiresidue determination of 375 organic contaminants including pesticides, polychlorinated biphenyls and polyaromatic hydrocarbons in fruits and vegetables by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry with introduction of semi-quantification approach [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1270(24): 283-295.
- [4] Rivera ZH, Oosterink E, Rietveld L, *et al.* Influence of natural organic matter on the screening of pharmaceuticals in water by using liquid chromatography with full scan mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2011, 700(1): 114-125.
- [5] Garcia-Ac A, Segura PA, Viglino L, *et al.* On-line solidphase extraction of large-volume injections coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the quantitation and confirmation of 14 selected trace organic contaminants in drinking and surface water [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216(48): 8518-8527.
- [6] Hern'andez F, Portol'es T, Pitarch E, *et al.* Target and nontarget screening of organic micropollutants in water by solid-phase microextraction combined with gas chromatography/high-resolution time-of-flight mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2007, 79(24): 9494-9504.
- [7] Gou Q, Lv X, Tan L, *et al.* Simultaneous determination of 26 pesticide residues in 5 Chinese medicinal materials using solid-phase extraction and GC-ECD method [J]. *Chin J Nat Med*, 2009, 7(3): 210-21.
- [8] Kamel F, Hoppin JA. Association of pesticide exposure with neurologic dysfunction and disease [J]. *Environ Health Perspec*, 2004, 2(9): 950-958.
- [9] 邵承斌, 谭冬梅. 果蔬农药残留检测技术与降解研究进展[J]. *重庆工商大学学报(自然科学版)*, 2006, 1: 29-34.
- Shao CB, Tan DM. Research progress of pesticide residue detection technology and degradation of fruits and vegetables [J]. *J Chongqing Technol Ind Univ (Nat Sci Ed)*, 2006, 1: 29-34.
- [10] 张帆. 水果中农药残留的检测方法研究[D]. 株洲: 中南林业科技大学, 2010.
- Zhang F. Study on determination of pesticide residues in fruit [D]. Zhuzhou: South Central Forestry S & T University, 2010.
- [11] 田憬若, 陈文, 张长江, 等. 不同前处理方法对蔬菜中有机磷农药残留检测的影响[J]. *现代食品科技*, 2013, 3: 664-667.
- Tian JR, Chen W, Zhang CJ, *et al.* The effects of different pretreatment methods on the residue detection of organophosphorus pesticides in vegetables [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2013, 3: 664-667.
- [12] 郑申西, 林华影. 氛农药残留测定中几种前处理方法的比较与分析[J]. *中国公共卫生*, 2001, 17(5): 4482-4491.
- Zheng SX, Lin HY. The comparison and analysis of several pretreatment methods in the determination of pesticide residue in the atmosphere [J]. *Chin J Public Health*, 2001, 17(5): 4482-4491.
- [13] Yang C, Piao XF, Qiu JX, *et al.* Gas purge microsyringe extraction for quantitative direct gas chromatographic-mass spectrometric analysis of volatile and semivolatiles chemicals [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(12): 1549-1551.
- [14] Wang J, Yang C, Li HJ, *et al.* Gas purge-microsyringe extraction: A rapid and exhaustive direct microextraction technique of polycyclic aromatic hydrocarbons from plants [J]. *Anal Chim Acta*, 2013, 805: 45-53.
- [15] GB 23200.8-2016 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定[S].
- GB 23200.8-2016 Residues of 500 pesticides and related chemicals in fruits and vegetables [S].

(责任编辑: 武英华)

作者简介



王 钊, 硕士研究生, 主要研究方向为分析化学。

E-mail: 329808563@qq.com



李东浩, 教授, 主要研究方向为环境分析。

E-mail: dhli@ybu.edu.cn