

气相色谱-串联质谱法同时检测代用茶中的 16 种农药残留

王建国^{1,2,3}, 李鹏高^{1,3*}

(1. 首都医科大学公共卫生学院, 北京 100069; 2. 北京市通州区疾病预防控制中心, 北京 101100;
3. 北京市环境毒理学重点实验室, 北京 100069)

摘 要: **目的** 建立气相色谱-串联质谱法同时检测代用茶中 16 种农药残留的分析方法。**方法** 代用茶样品中的农残经乙腈提取后, 用 25 mg *N*-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)、150 mg MgSO₄ 净化, 引入分析保护剂补偿基质效应, 用气相色谱-串联质谱法测定其中 16 种农药残留。**结果** 16 种农药成分在 0.005~0.400 µg/mL 范围内有良好线性关系, 相关系数均大于 0.98; 检出限均在 0.003~0.007 mg/kg 之间, 定量限在 0.011~0.022 mg/kg 之间; 在 3 个添加水平下(0.04、0.10 和 0.40 mg/kg)的平均回收率为 80.2%~104%, 相对标准偏差($n=6$)为 3.4%~12.4%。**结论** 本方法样品处理简单快速, 灵敏度和选择性高, 重复性好, 适用于代用茶中多种农药残留的同时检测。

关键词: 代用茶; 气相色谱-串联质谱法; 农药残留; 同时检测

Simultaneous determination of 16 kinds of pesticide residues in substitutional tea by gas chromatography-mass spectrometry

WANG Jian-Guo^{1,2,3}, Li Peng-Gao^{1,3*}

(1. School of Public Health, Capital Medical University, Beijing 100069, China; 2. Beijing Tongzhou District Center for Disease Control and Prevention, Beijing 101100, China; 3. Beijing Key Laboratory of Environmental Toxicology, Beijing 100069, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneous detection of 16 kinds of pesticide residues in substitutional tea by gas chromatography-mass spectrometry. **Methods** Substitutional tea samples were extracted by acetonitrile and then purified by 25 mg primary secondary amine (PSA) and 150 mg MgSO₄. Analyte protectants were added to compensate the matrix effect. The gas chromatography-mass spectrometry was used to determine 16 kinds of pesticide residues in the samples. **Results** The calibration curves for 16 kinds of pesticide residues were linear within the range from 0.005 to 0.400 µg/mL with the correlation coefficients all greater than 0.98. The limits of detection were from 0.003 to 0.007 mg/kg and the limits of quantitation were from 0.011 to 0.022 mg/kg. The average recoveries obtained from 3 spiked concentrations (0.04, 0.10 and 0.40 mg/kg) were from 80.2% to 104% with relative standard deviations (RSDs, $n=6$) ranging from 3.4% to 12.4%. **Conclusions** This method has simple and rapid sample processing, high sensitivity and selectivity, and good repeatability, which is suitable for simultaneous

基金项目: 国家自然科学基金项目(81573128)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (81573128)

*通讯作者: 李鹏高, 博士, 副教授, 主要研究方向为营养与食品卫生。E-mail: penggao@ccmu.edu.cn

*Corresponding author: LI Peng-Gao, Ph.D, Associate Professor, School of Public Health, Capital Medical University, Beijing 100069, China.
E-mail: penggao@ccmu.edu.cn

detection of multiple pesticide residues in different substitutional tea samples.

KEY WORDS: substitutional tea; gas chromatography-mass spectrometry; pesticide residues; simultaneous detection

1 引言

代用茶是采用除茶叶以外, 由国家行政主管部门公布的可用于食品的植物芽叶、花、果、根茎等为原料, 经加工制作、采用类似茶叶冲泡(浸泡或煮)的方式, 供人们饮用的产品。根据原料不同可分为叶类代用茶、花类代用茶、果类代用茶。叶类产品有薄荷、银杏、桑叶等; 花类产品有菊花、茉莉花、金银花等; 果实类产品有大麦、苦瓜片、枸杞、胖大海、罗汉果、决明子等。随着近年来代用茶的兴起, 其质量安全问题逐渐引起人们的重视, 尤其是农药残留问题比较突出。

目前文献中已有一些与代用茶相关的农残测定方法研究, 如梁月香等^[1]采用固相萃取-液相色谱串联质谱仪建立了枸杞中 9 种有机磷农药的快速测定方法; 孙志高等^[2]建立了测定柑桔中农药残留的液相色谱法; 何茂秋等^[3]、金宏燕等^[4]、吴巍等^[5]、邱世婷等^[6]分别建立了甘草、三七、人参、苦荞茶中农药残留的气相色谱测定方法; 侯智韬等^[7]、苏建峰等^[8]、Xu 等^[9]分别建立了人参、茶叶及茶叶加工品中农药残留的单四级杆气相色谱串联质谱测定法; 孙梦园等^[10]、刘小勤等^[11]、李媛等^[12]则分别建立茶叶、白芍、蒺藜中农药残留的气相色谱-串联质谱测定法。

近年来建立的这些与代用茶中农残检测相关的方法虽然都采用比较先进的仪器, 但总体来讲能同时测定的农药种类比较单一, 采用液相色谱仪检测, 需要配制流动相, 操作较为繁琐, 而气相色谱仪检测相对方便、快捷。本研究采用气相色谱-串联质谱法对代用茶样品中 16 种农药残留进行了检测, 对样品的前处理方法进行了优化, 对方法的线性关系、检出限、定量限、加标回收率、相对偏差等方法学指标进行了检验; 建立了一种样品前处理简单快速, 方法灵敏度和选择性高, 重复性好, 能够满足对多种代用茶中多种农药残留同时进行快速检测的气相色谱-串联质谱检测法。

2 材料与方法

2.1 主要仪器

7890A 气相色谱-7000B 串联质谱仪(美国 Agilent 公司); 高速冷冻离心机(德国 SIGMA 公司)。

2.2 主要材料与试剂

16 种农药标准品(五氯苯、仲丁威、残杀威、氧化乐果、灭线磷、久效磷、甲拌磷、 α -六六六、内吸磷、六氯苯、乐果、克百威、 β -六六六、 γ -六六六、特丁硫磷、五

氯硝基苯, 100 $\mu\text{g/mL}$, 农业部环境保护科研监测所); 乙腈、丙酮(色谱纯, 美国 Fisher 公司); 古洛糖酸内酯、D-山梨醇、3-乙氧基-1,2-丙二醇均为分析纯(美国 Sigma 公司); 萃取盐(4 g $\text{MgSO}_4/1$ g $\text{NaCl}/1$ g $\text{TSCD}/0.5$ g DHS)、净化管(美国安捷伦公司)。代用茶样品从北京市通州区某超市购买, 共 7 种、10 件, 分别是菊花 1、枸杞 1、桑叶茶、薄荷茶、大枣、三七粉、玫瑰花、枸杞 2、桔梗、菊花 2。

2.3 标准溶液的配制

分别吸取 16 种农药标准品各 50 μL 于 5.0 mL 棕色容量瓶中, 乙腈定容, 配制成混合标准储备溶液 1 $\mu\text{g/mL}$, 配制 7 个不同浓度的混合标准液, 分别是 0.005、0.01、0.02、0.05、0.10、0.20、0.40 $\mu\text{g/mL}$ 。

2.4 仪器条件

2.4.1 气相色谱条件

色谱柱: HP-5MS 色谱柱(30 $\text{m} \times 0.25$ $\text{mm} \times 0.25$ μm); 程序升温: 初始温度 60 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 170 $^{\circ}\text{C}$, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 220 $^{\circ}\text{C}$, 45 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 310 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min; 进样口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$; 进样量: 1 μL ; 进样类型: 二层夹层, L1 气隙 0 μL , L2 体积 0.1 μL (分析保护剂), L2 气隙 0.2 μL , 不分流进样; 柱流量: 1.03 mL/min 。

2.4.2 质谱条件

离子源温度为 300 $^{\circ}\text{C}$; 质谱传输接口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$; 溶剂延迟时间为 3.917 min; 四级杆温度为 150 $^{\circ}\text{C}$; 碰撞气为氮气(N_2), 流速为 1.5 mL/min ; 猝灭气为氦气(He), 流速为 2.25 mL/min 。

2.5 样品前处理

将待测样品用均质仪进行粉碎, 取 5.00 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 乙腈, 漩涡混匀, 加入萃取盐(4 g $\text{MgSO}_4/1$ g $\text{NaCl}/1$ g $\text{TSCD}/0.5$ g DHS), 立即摇散, 置于高速离心机上以 10000 r/min , 4 $^{\circ}\text{C}$ 离心 10 min, 吸取上层清液 1.50 mL 加入净化管(25 mg PSA 、150 mg MgSO_4), 充分混匀后静置 10 min, 取出后在高速冷冻离心机上以 10000 r/min , 4 $^{\circ}\text{C}$ 离心 5 min, 微孔滤膜(孔径 0.22 μm)滤过, 待测定。

3 结果与分析

3.1 质谱参数的优化

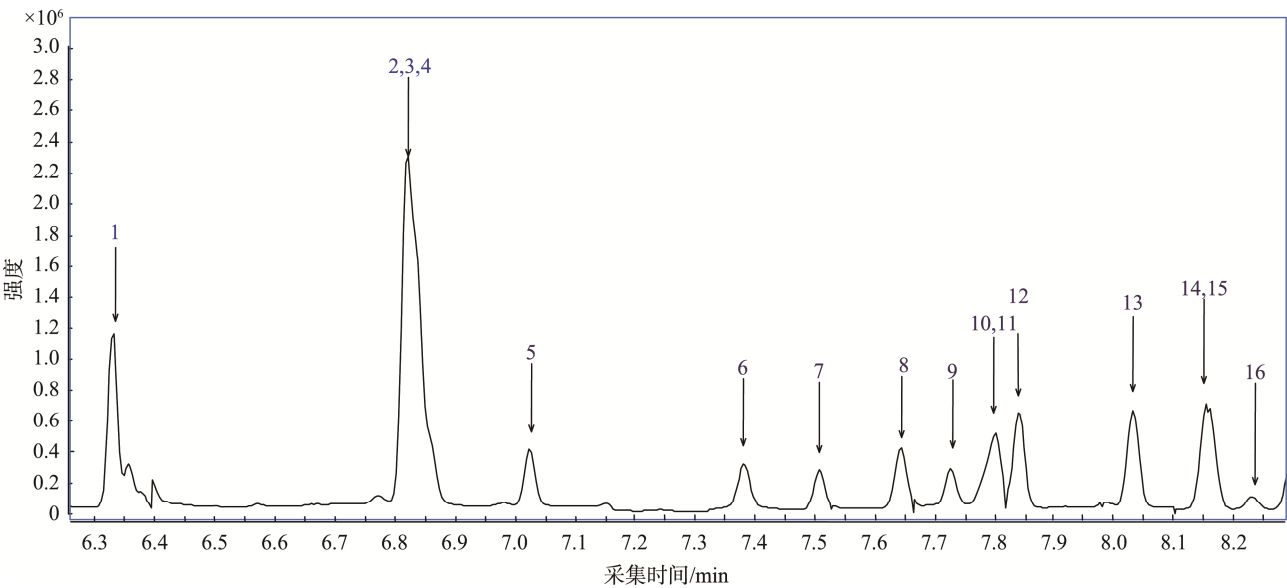
多组分农残分析中样品检出的条件包括目标组分和对照品保留时间的一致, 以及一定范围内二者之间的离子比率值无显著差异, 所以产物离子的选择在确定质谱参数

时尤为重要^[11]。代用茶基质复杂,在检测过程中干扰大,选择峰形正常、响应值高的离子为特征离子。最终每种农药选择了 1 个定量离子、4 个定性离子作为特征离子,详

见表 1,采用多反应监测(multiple reaction monitoring,MRM)模式用气相色谱-串联质谱进行分析检测,16 种农药的总离子流图见图 1。

表 1 16 种农药的定量、定性离子对及碰撞能量
Table 1 Quantitative and qualitative ion pair and collision energy of 16 kinds of pesticides

序号	农药名称	定量离子对 m/z (碰撞能量/eV)	定性离子对 m/z (碰撞能量/eV)	
1	五氯苯	249.9→215.0(20)	248.0→213.0(20)	251.9→217.0(20)
			249.9→179.0(30)	248.0→177.0(30)
2	仲丁威	121.0→77.0(20)	121.0→103.1(15)	149.9→121.1(5)
			121.0→93.1(5)	102.9→77.0(10)
3	残杀威	110.0→63.0(25)	110.0→64.0(15)	152.0→110.0(10)
			110.0→92.0(10)	111.0→64.0(25)
4	氧化乐果	109.9→79.0(15)	155.9→110.0(5)	155.9→79.0(20)
			125.9→79.0(5)	109.9→95.0(10)
5	灭线磷	157.9→97.0(15)	157.9→114.0(5)	138.9→97.0(5)
			157.9→81.0(15)	125.9→65.0(10)
6	久效磷	127.1→109.0(10)	127.1→95.0(15)	97.0→82.0(10)
			192.0→127.1(10)	109.0→79.0(5)
7	甲拌磷	121.0→65.0(10)	121.0→47.0(30)	128.9→65.0(15)
			260.0→75.0(5)	230.9→128.9(25)
8	α -六六六	216.9→181.0(5)	218.9→183.0(5)	180.9→145.0(15)
			182.9→147.0(15)	216.9→145.0(15)
9	内吸磷	88.0→60.0(5)	88.0→72.9(15)	113.9→81.0(15)
			169.9→93.0(10)	169.9→65.0(20)
10	六氯苯	283.8→213.9(30)	283.8→248.8(15)	281.8→211.9(30)
			248.9→214.0(15)	285.8→250.9(15)
11	乐果	86.9→46.0(15)	92.9→63.0(10)	86.9→86.0(5)
			124.9→47.0(15)	124.9→79.0(10)
12	克百威	164.2→149.1(10)	149.1→121.1(5)	149.1→77.1(30)
			149.1→103.1(15)	164.2→103.1(25)
13	β -六六六	181.0→145.0(15)	216.9→181.1(5)	218.9→183.1(5)
			183.0→147.0(15)	181.0→109.0(30)
14	γ -六六六	216.9→181.0(5)	181.0→145.0(15)	218.9→183.1(5)
			183.0→147.0(15)	181.0→109.0(30)
15	特丁硫磷	230.9→129.0(20)	230.9→185.0(5)	230.9→175.0(10)
			152.9→97.0(5)	141.9→81.0(10)
16	五氯硝基苯	249.0→214.0(15)	235.0→141.0(30)	297.0→239.0(20)
			295.0→237.0(20)	237.0→143.0(30)
			329.9→223.9(10)	329.9→329.0(10)



注: 1: 五氯苯; 2: 仲丁威; 3: 残杀威; 4: 氧化乐果; 5: 灭线磷; 6: 久效磷; 7: 甲拌磷; 8: α -六六六; 9: 内吸磷; 10: 六氯苯; 11: 乐果; 12: 克百威; 13: β -六六六; 14: γ -六六六; 15: 特丁硫磷; 16: 五氯硝基苯。

图 1 16 种农药残留的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of 16 kinds of pesticide residues

3.2 样品提取溶剂的选择

农药残留通常选取乙腈、乙酸乙酯、丙酮 3 种溶剂进行提取。乙酸乙酯、丙酮同时提取出大量油脂和色素, 给净化和仪器测定增加困难, 乙腈极性大, 可同时提取各种极性的农药, 且提取出的样品中的杂质比乙酸乙酯和丙酮少, 综合考虑本实验最终选择乙腈作为提取溶剂。

3.3 净化剂的优化

分别采取以下 5 种前处理方法净化样品进行加标回收, 在菊花空白基质样品中每份加入 100 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准溶液 20 μL , 统计 16 种农残组分的回收率, 对比结果如图 2

所示。使用石墨炭黑(graphite carbon black, GCB)或 C18EC 对部分组分的回收率有影响, 使用净化剂(25 mg PSA+150 mg MgSO_4)的回收率在 80.1%~104%范围内, 且响应值高, 优于其他 4 种净化剂, 故本实验选用第一种含 25 mg PSA+150 mg MgSO_4 的净化剂。

3.4 保护剂的选择

农残分析中, 基质效应对农药定性定量的准确性有很大影响, 可采取加入保护剂的方法对其进行消除或补偿。分析保护剂是在气相色谱进样前加入样品, 保护待测物不被进样口附近的活性位点吸附的一种试剂^[13]。

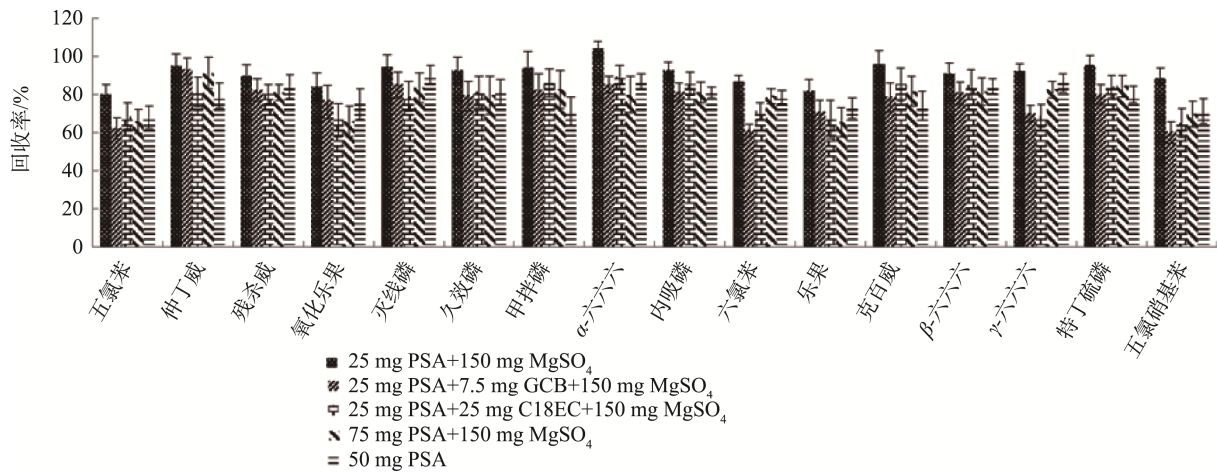


图 2 5 种净化剂对 16 种农药组分的提取回收率对比($n=3$)

Fig.2 Comparison of extraction recovery rate of 16 kinds of pesticide components by 5 kinds of purifying agents ($n=3$)

本实验对比了使用乙腈溶剂未加保护剂、加保护剂 1(*D*-山梨醇和 3-乙氧基-1,2-丙二醇混合保护剂)、加保护剂 2(*D*-山梨醇和 *L*-古洛糖酸内酯混合保护剂)及菊花基质未加保护剂 4 种情况的相关系数,结果显示使用保护剂 2 明显优于乙腈和基质不使用保护剂及使用保护剂 1,故本实验选用保护剂 2(*D*-山梨醇和 *L*-古洛糖酸内酯混合保护剂),结果见表 2。

3.5 方法学验证

3.5.1 方法的线性范围和定量限

以 3 倍信噪比对应的浓度为检出限,10 倍信噪比对应的浓度为定量限。本实验所得标准相关系数(*r*)、检出限(limit of detection, LOD)、定量限(limit of quantitation, LOQ)结果见表 3,从表 3 中可以看出各组份在相应的浓度范围内线性良好,其相关系数均大于 0.98,以取样 5 g 计算,16 种农药的方法检出

表 2 4 种保护剂使用情况的相关系数
Table 2 Correlation coefficient of use of 4 analyte protectants

序号	农药名称	乙腈未加保护剂	基质未加保护剂	乙腈加保护剂 1	乙腈加保护剂 2
1	五氯苯	0.9923	0.9951	0.9968	0.9978
2	仲丁威	0.9359	0.9957	0.9304	0.9978
3	残杀威	0.9236	0.9912	0.9206	0.9984
4	氧化乐果	0.9333	0.9577	0.9547	0.9945
5	灭线磷	0.9315	0.9935	0.9592	0.9964
6	久效磷	0.9120	0.9987	0.9754	0.9974
7	甲拌磷	0.9507	0.9954	0.9372	0.9972
8	α -六六六	0.9740	0.9959	0.9611	0.9968
9	内吸磷	0.9395	0.9356	0.9557	0.9984
10	六氯苯	0.9835	0.9970	0.9988	0.9947
11	乐果	0.9392	0.9762	0.9266	0.9984
12	克百威	0.9195	0.9934	0.9584	0.9993
13	β -六六六	0.9803	0.9941	0.9602	0.9968
14	γ -六六六	0.9746	0.9901	0.9673	0.9976
15	特丁硫磷	0.9635	0.9967	0.9524	0.9982
16	五氯硝基苯	0.9644	0.9233	0.9645	0.9961

表 3 16 种农药残留的保留时间、相关系数、检出限、定量限
Table 3 Retention time, correlation coefficient, the limits of detection and limits of quantitation of 16 kinds of pesticide residues

序号	农药名称	保留时间/min	相关系数(<i>r</i>)	LOD/(mg/kg)	LOQ/(mg/kg)
1	五氯苯	6.362	0.9878	0.004	0.012
2	仲丁威	6.825	0.9978	0.004	0.012
3	残杀威	6.845	0.9984	0.005	0.018
4	氧化乐果	6.846	0.9945	0.005	0.018
5	灭线磷	7.032	0.9964	0.004	0.013
6	久效磷	7.381	0.9974	0.003	0.011
7	甲拌磷	7.511	0.9972	0.005	0.017
8	α -六六六	7.647	0.9968	0.003	0.012
9	内吸磷	7.734	0.9984	0.007	0.022
10	六氯苯	7.783	0.9947	0.005	0.017
11	乐果	7.802	0.9984	0.006	0.021
12	克百威	7.845	0.9993	0.004	0.013
13	β -六六六	8.032	0.9968	0.003	0.011
14	γ -六六六	8.153	0.9976	0.004	0.013
15	特丁硫磷	8.165	0.9982	0.006	0.019
16	五氯硝基苯	8.226	0.9961	0.005	0.016

限在 0.003~0.007 mg/kg 之间, 定量限在 0.011~0.022 mg/kg 之间。

3.5.2 加标回收率和精密度

用菊花(花类)、枸杞(果类)、桑叶(叶类)茶空白基质样品选择低(0.04 mg/kg)、中(0.10 mg/kg)、高(0.40 mg/kg)3

个加标水平进行回收, 每个浓度做 6 次平行, 结果显示 16 种农药的平均回收率在 80.2%~104%之间, 相对标准偏差(relative of deviation, RSD)在 3.4%~12.4%之间, 精密度和准确度良好, 结果见表 4。

表 4 16 种农药残留的回收率和精密度
Table 4 Recovery and precision of 16 kinds of pesticide residues

农药	添加量/(mg/kg)	平均回收率/%			相对标准偏差/%		
		菊花	枸杞	桑叶茶	菊花	枸杞	桑叶茶
五氯苯	0.04	85.5	98.1	93.1	8.9	7.8	8.1
	0.10	91.1	101	86.9	7.8	8.5	7.4
	0.40	82.3	94.9	90.7	6.5	9.6	5.2
仲丁威	0.04	81.6	81.8	82.8	10.3	9.8	6.9
	0.10	84.3	90.6	86.4	8.9	6.7	8.1
	0.40	86.9	94.1	87.4	7.9	5.4	4.5
残杀威	0.04	90.5	81.7	81.7	8.8	7.9	4.7
	0.10	84.7	87.9	86.7	8.6	7.5	8.4
	0.40	86.7	95.7	88.6	7.6	6.8	3.5
氧化乐果	0.04	80.3	81.5	81.5	12.4	10.5	9.9
	0.10	80.7	82.3	80.2	11.3	11.4	10.4
	0.40	81.7	84.1	80.7	10.1	8.9	8.4
灭线磷	0.04	81.9	90.7	91.2	8.5	8.4	8.5
	0.10	84.9	91.5	88.7	7.4	6.8	7.4
	0.40	89.4	89.9	85.7	6.8	7.1	6.8
久效磷	0.04	91.8	90.3	95.1	7.9	8.8	8.5
	0.10	83.6	91.5	90.8	8.9	9.1	8.7
	0.40	94.8	87.8	81.6	6.4	4.7	6.8
甲拌磷	0.04	81.4	82.4	84.8	9.8	8.5	7.4
	0.10	83.6	83.1	85.7	7.9	7.4	7.6
	0.40	94.8	81.7	88.9	8.8	6.8	8.1
α -六六六	0.04	89.9	88.8	81.4	8.5	4.9	7.1
	0.10	95.4	89.1	82.3	6.4	5.2	5.7
	0.40	97.4	83.4	87.5	5.3	3.4	3.4
内吸磷	0.04	85.7	91.4	102	6.8	8.5	6.9
	0.10	84.9	89.2	88.9	7.9	10.4	8.7
	0.40	81.7	88.3	101	6.4	5.8	6.1
六氯苯	0.04	91.4	103	88.1	8.5	4.7	5.7
	0.10	95.8	104	89.7	7.8	4.9	5.9
	0.40	91.7	99.1	91.4	6.4	8.1	9.1
乐果	0.04	80.4	81.4	80.6	10.4	9.9	10.1
	0.10	81.5	80.8	81.7	12.1	10.4	9.4
	0.40	80.9	81.6	84.9	10.7	8.7	11.2
克百威	0.04	87.9	84.7	85.9	8.5	8.5	10.5
	0.10	89.6	86.7	84.6	7.9	8.7	10.7
	0.40	85.7	81.9	81.1	6.8	6.7	9.4
β -六六六	0.04	98.9	103	89.8	7.5	8.1	8.7
	0.10	81.5	96.7	87.9	7.9	7.6	8.4
	0.40	95.7	95.4	88.7	6.9	6.8	7.6
γ -六六六	0.04	84.7	84.1	91.3	8.1	7.1	6.9
	0.10	87.8	86.7	87.4	6.4	7.8	6.1
	0.40	91.8	89.7	92.8	4.6	8.2	3.7
特丁硫磷	0.04	87.4	85.9	85.9	8.5	9.1	8.5
	0.10	89.7	86.9	81.9	7.1	8.7	7.1
	0.40	94.8	88.7	94.1	5.2	6.4	5.1
五氯硝基苯	0.04	84.6	82.4	88.8	6.8	7.1	5.7
	0.10	91.5	83.1	91.5	5.7	4.5	4.6
	0.40	89.7	82.6	92.8	3.9	3.8	8.2

3.6 实际样品测定

应用所建立的分析方法对 10 件代用茶样品进行了筛查检测,在枸杞 1 中检出克百威、桔梗中检出 β -六六六、三七粉中检出 γ -六六六、五氯硝基苯,其他 7 件样品未检出,结果见表 5。

表 5 代用茶样品检出情况
Table 5 Test results of substitutional tea samples

样品	克百威 (mg/kg)	β -六六六 (mg/kg)	γ -六六六 (mg/kg)	五氯硝基苯 (mg/kg)
枸杞 1	0.020	未检出	未检出	未检出
桔梗	未检出	0.014	未检出	未检出
三七粉	未检出	未检出	0.018	0.018

4 结 论

本研究建立了同时检测代用茶中多种农药残留的气相色谱-串联质谱法,引入分析保护剂补偿基质效应,该方法样品前处理简单快速,灵敏度和选择性高,重复性好,精密度和准确度良好,为代用茶中多种农药残留的同时检测提供了一种高效、可靠、快速的方法,也为制定相应的代用茶中农药残留检测方法的食品安全国家标准提供了有益的参考。

参考文献

[1] 梁月香,王晓菁,姜瑞,等.固相萃取-液相色谱串联质谱测定枸杞中有机磷农药残留[J].山东林业科技,2011,41(6):1-4.
Liang YX, Wang XJ, Jiang R, *et al.* Solid phase extraction followed by liquid chromatography tandem mass spectrometry for the determination of organophosphorus pesticide residues in *Lycium barbarum* L. [J]. J Shandong Forest Sci Technol, 2011, 41(6): 1-4.

[2] 孙志高,盛冉,郝静梅,等. QuEChERS-高效液相色谱法检测柑桔中毒死蜱、吡虫啉和残杀威农残[J].食品与机械,2017,33(6):68-72.
Sun ZG, Sheng Y, Hao JM, *et al.* Detected chlorpyrifos, imidacloprid, and propoxur residues in citrus by QuEChERS-high performance liquid chromatography method [J]. Food Mach, 2017, 33(6): 68-72.

[3] 何茂秋,张明时,李存雄,等.气相色谱法快速测定甘草中 9 种有机氯农药残留量[J].安徽农业科学,2011,39(20):12070-12071,12078.
He MQ, Zhang MS, Li CX, *et al.* Determination of organochlorine pesticides residues in radix rhizoma glycyrrhizae by GC [J]. J Anhui Agric Sci, 2011, 39(20): 12070-12071, 12078.

[4] 金宏燕,刘卫,郑旭煦,等.气相色谱法测定三七中有机氯农药残留[J].食品科技,2011,36(3):293-296.
Jin HY, Liu W, Zheng XX, *et al.* Determination of OCPs in *Panax notoginseng* using gas chromatography [J]. Food Sci Technol, 2011, 36(3): 293-296.

[5] 吴巍,刘丹,孙静,等.气相色谱法测定人参提取物中 3 种农药残留[J].食品研究与开发,2017,38(8):115-117.
Wu W, Liu D, Sun J, *et al.* Determination of three kinds of pesticide residues in ginseng extract by gas chromatography [J]. Food Res Dev, 2017, 38(8): 115-117.

[6] 邱世婷,侯雪,杨晓凤,等. GC-ECD 检测苦荞茶中的 31 种农药残留不同前处理方法比较[J].云南农业大学学报(自然科学版),2017,32(3):536-542.

Qiu ST, Hou X, Yang XF, *et al.* Comparison of four different sample treatment methods in the analysis of 31 pesticide residues in buckwheat tea by gas chromatography-electron capture detector [J]. J Yunnan Agric Univ (Nat Sci Ed), 2017, 32(3): 536-542.

[7] 侯智韬,周敏,李莹,等.气相色谱-质谱法测定人参中 21 种农药的残留量[J].中国药师,2013,16(10):1507-1509.
Hou ZT, Zhou M, Li Y, *et al.* Determination of 21 residual pesticides in ginseng by GC-MS [J]. China Pharm, 2013, 16(10): 1507-1509.

[8] 苏建峰,钟茂生,陈晶,等.气相色谱-质谱法与气相色谱法测定茶叶及茶叶加工品中 295 种农药多残留[J].分析测试学报,2015,34(6):625-638.
Su JF, Zhong MS, Chen J, *et al.* Multi-residue determination of 295 pesticides in tea and its products by gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography [J]. J Instrum Anal, 2015, 34(6): 625-638.

[9] Xu X, Liang S, Li Y, *et al.* Pesticide residue rapid extraction from ginseng tea using a modified luke method for GC-MS [J]. Food Anal Methods, 2016, 9(8): 2231-2240.

[10] 孙梦园,石志红,李建勋,等.分散固相萃取-分散液液微萃取结合气相色谱-三重四极杆质谱法测定茶叶中 7 种拟除虫菊酯类农药残留[J].分析测试学报,2017,36(5):595-600.
Sun MY, Shi ZH, Li JX, *et al.* Determination of 7 pyrethroid pesticide residues in tea by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry combined with dispersive solid-phase extraction and dispersive liquid-liquid microextraction [J]. J Instrum Anal, 2017, 36(5): 595-600.

[11] 刘小勤,佟玲,孟文婷,等.气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定白芍中 99 种农药残留[J].色谱,2015,33(8):69-877.
Liu XQ, Tong L, Meng WT, *et al.* Determination of 99 pesticide residues in paeoniae radix alba by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. Chin J Pharm Anal, 2015, 33(8): 69-877.

[12] 李媛,肖丽和,殷果,等.分散固相萃取-气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定茯苓中 17 种农药残留[J].药物分析杂志,2013,33(4):661-668.
Li Y, Xiao LH, Yin G, *et al.* Determination of 17 kinds of pesticide residues in *Tribulus terrestris* L. by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry with offline disperse solid phase extraction [J]. Chin J Pharm Anal, 2013, 33(4): 661-668.

[13] 王莹.中药中 GC-MS 农药多残留法检测平台的建立[D].北京:中国药品生物制品检定所,2011.
Wang Y. Development of the analytical platform for multiresidual pesticides in traditional Chinese medicine by GC-MS [D]. Beijing: China Drug Biological Products Inspection Institute, 2011.

(责任编辑:苏笑芳)

作者简介



王建国,主管技师,主要研究方向为营养与食品卫生。
E-mail: 13466526743@163.com



李鹏高,博士,副教授,主要研究方向为营养与食品卫生。
E-mail: penggao@ccmu.edu.cn