

基质分散固相萃取-气相色谱-质谱法测定萝卜中 甲拌磷及其代谢物

耿慧春^{1,2}, 方海仙^{1,2}, 梅文泉^{1,2*}, 陈兴连^{1,2}, 王 丽^{1,2}, 汪禄祥^{1,2}

(1. 云南省农业科学院质量标准与检测技术研究所, 昆明 650205;
2. 农业农村部农产品质量监督检验测试中心(昆明), 昆明 650205)

摘 要: **目的** 建立基质分散固相萃取-气相色谱-质谱法测定萝卜中甲拌磷及其代谢物的分析方法。**方法** 萝卜样品用 10 mL 乙腈和 4 g 氯化钠萃取, 用 100 mg N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)净化, 然后用气相色谱-质谱法测定。气相色谱分离采用 DB-1MS 非极性石英毛细管柱。质谱离子源温度为 230 °C, 传输线温度为 280 °C。**结果** 甲拌磷和甲拌磷砒在 0.005~0.5 mg/L 的浓度范围内、甲拌磷亚砒在 0.01~1.0 mg/L 的浓度范围内呈现良好的线性, 相关系数 r^2 为 0.9990~0.9992。在添加低、中、高 3 个浓度条件下, 甲拌磷及其代谢物平均回收率为 89.2%~116%, 相对标准偏差为 1.71%~5.16%, 方法检出限为 0.001~0.003 mg/kg, 定量限 0.003~0.01 mg/kg, 同常用的气相色谱-火焰光度检测器(gas chromatograph-flame photometric detector, GC-FPD)法比较, 该法可提高抗干扰能力, 使甲拌磷及其代谢物得到较好的分离。**结论** 该方法所使用的有机溶剂种类和用量少、操作简单、可测定萝卜中甲拌磷及其代谢物含量。

关键词: 分散固相萃取法; 气相色谱-质谱法; 甲拌磷; 甲拌磷砒; 甲拌磷亚砒; 萝卜

Determination of phorate and its metabolites in radish by matrix dispersion solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry

GENG Hui-Chun^{1,2}, FANG Hai-Xian^{1,2}, MEI Wen-Quan^{1,2*}, CHEN Xing-Lian^{1,2},
WANG Li^{1,2}, WANG Lu-Xiang^{1,2}

(1. Quality Standardizing and Testing Technology Institute, Yunnan Academy of Agricultural Science, Kunming 650205, China; 2. Supervision & Testing Center for Farm Products Quality, Ministry of Agriculture Kunming Section, Kunming 650205, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of phorate and its metabolites in radish by matrix dispersive solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry. **Methods** The radish samples were extracted by 10 mL acetonitrile and 4 g sodium chloride, purified by 100 mg primary secondary amine (PSA), and then detected with gas chromatography-mass spectrometry. DB-1MS nonpolar quartz capillary column was used as separator column. Ion source temperature was 230 °C, and the transmission temperature line was 280 °C. **Results** When phorate and phorate sulfone concentrations were in the range of 0.005–0.5 mg/L, and phorate sulfoxide in the range of 0.1–1.0 mg/L, the linear relation were good obtained with correlation coefficient $r^2=0.9990-0.9992$. Under

基金项目: 农业联合青年计划项目(2018FG001-081)

Fund: Supported by Agricultural Joint Youth Programme (2018FG001-081)

*通讯作者: 梅文泉, 研究员, 主要研究方向为食品安全。E-mail: wenquan_mei@hotmail.com

*Corresponding author: MEI Wen-Quan, Professor, Institute of Agriculture Quality Standards & Testing Technique, Yunnan Academy of Agricultural Science, No.2238, Beijing Road, Panlong District, Kunming 650205, China. E-mail: wenquan_mei@hotmail.com

the conditions of adding low, medium and high concentrations, the average recovery of phorate and its metabolites was 89.2%–116%, and the relative standard deviation was 1.71%–5.16%. The limit of detection was 0.001–0.003 mg/kg, and the limit of quantification was 0.003–0.01 mg/kg. Compared with the commonly used gas chromatograph-fire photometric detector (GC-FPD), this method could improve the anti-interference ability, and get a better separation of phorate and its metabolites. **Conclusion** This method uses a small amount of organic solvents, simple operation, and can determine the content of phorate and its metabolites in radish.

KEY WORDS: dispersive solid-phase extraction; gas chromatography-mass spectrometry; phorate; phorate sulfone; phorate sulfoxide; radish

1 引言

萝卜(*Raphanussativus* L.)为十字花科萝卜属二年或一年生草本植物,世界各地都有种植,为人们喜爱的主要蔬菜之一。萝卜中含有丰富微量元素、维生素 C、可溶性固形物、可溶性糖、膳食纤维、蛋白质等营养成分,并具有抗病毒和抗肿瘤的作用^[1]。甲拌磷是一种高毒广谱内吸性有机磷杀虫剂,主要用于防治地下害虫、蚜虫等^[2],在农产品种植过程中因其具有高效的杀虫性且价格便宜被广泛使用。甲拌磷在土壤环境中会分解代谢产生残留期更长的甲拌磷亚砷和甲拌磷砷^[3,4]。甲拌磷、甲拌磷亚砷和甲拌磷砷的分子结构式见图 1。甲拌磷是国内土壤中普遍检测出的农药,平均检出率为 13.72%,浓度范围为 0~0.450 mg/kg^[5]。萝卜在种植过程中要接触土壤,增加了萝卜被农药污染的风险。GB 2763-2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[6]规定了甲拌磷、甲拌磷亚砷和甲拌磷砷之和在块茎类蔬菜中最大残留含量不得超过 0.01 mg/kg。目前检测甲拌磷及其代谢物的研究中,多采用高效液相色谱法(high performance liquid chromatograph, HPLC)^[7,8]、液相色谱-串联质谱法(liquid chromatograph-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)^[9,10]、气相色谱法(gas chromatography, GC)^[11,12]、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[13,14]等。液相色谱法主要用于甲拌磷的测定,很少涉及对甲拌磷亚砷和甲拌磷砷的测定;NY/T 761-2008《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留检测方法》^[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 气相

色谱-质谱法》^[13]等标准中涉及到了气相色谱法和气相色谱-质谱法,但只检测甲拌磷和甲拌磷砷,不检测甲拌磷亚砷;液相色谱-串联质谱联用法如 GB/T 20769-2008《水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定液相色谱-串联质谱法》可同时测定甲拌磷及其代谢物甲拌磷砷和甲拌磷亚砷,但需要用到价格昂贵的液相色谱-串联质谱联用仪,且样品前处理较为繁琐,不利于推广。同时测定蔬菜中甲拌磷、甲拌磷亚砷和甲拌磷砷的方法较少有文献报道。本研究在参考以上文献的基础上,采用基质分散固相萃取处理样品,然后采用 GC/MS 同时测定萝卜中甲拌磷、甲拌磷亚砷和甲拌磷砷,以期对萝卜中甲拌磷及其代谢物的检测工作提供支持。

2 材料与方法

2.1 仪器、试剂与材料

TRACE GC ULTRA -DSQ 型气相色谱-质谱联用仪[配有电子轰击电离离子源装有非极性石英毛细管柱 DB-1MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)]、TriPlus 自动进样器和 Xcalibur 化学工作站(美国热电公司);7890 型气相色谱仪[带火焰光度检测器,装有非极性石英毛细管柱 DB-1(30 m×0.25 mm×0.25 μm)](美国安捷伦公司);2000 型旋转蒸发器(德国海尔道夫公司);JD500-2 型电子天平(沈阳龙腾电子有限公司);LP 涡旋振荡器(美国 Thermo Scientific 公司);TGL-10B 型离心机(上海安亭科学仪器厂)。

N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)(0.15~0.25 mm, 中国迪马科技有限公司);乙腈、丙酮(色谱纯,德国 Merck 公司);氯化钠(分析纯,国药集团化学试剂北京有限公司)。

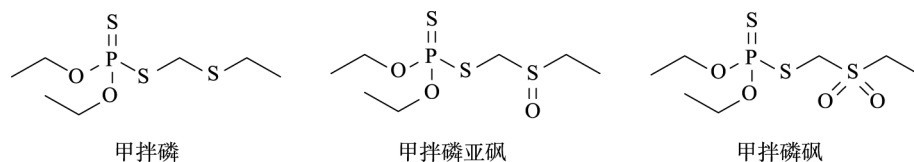


图 1 甲拌磷及其代谢产物分子结构图

Fig.1 Molecular structure of phorate and its metabolites

农药标准品甲拌磷、甲拌磷亚砷和甲拌磷砷(1000 mg/L, 天津环境保护科研监测所)。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理方法

萝卜样品购于昆明市茨坝农贸市场。样品连皮捣碎,称取 10 g 样品(精确至 0.01 g)于 50 mL 聚苯乙烯具盖离心管中,加入 10 mL 乙腈、4 g 氯化钠和 100 mg PSA,置于涡旋振荡器上,以 1000 r/min 转速提取 2 min 后,采用离心机以 5000 r/min 离心 5 min;移取 2.5 mL 上清液,置于鸡心浓缩瓶中,在 50 °C 水浴上用真空旋转蒸发仪浓缩至近干,冷至室温后用 2.5 mL 丙酮溶解样品,轻摇充分溶解样品,倒入样品瓶中,上机测定。

2.2.2 气相色谱-质谱条件

气相色谱条件:色谱柱为 Agilent DB-1MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);柱箱升温程序为 70 °C 保持 1 min,以 8 °C/min 升温至 250 °C,保持 10 min;进样口温度 220 °C,载气为纯度大于或等于 99.999%的氮气,载气流量 1.00 mL/min。进样量 1.0 μL,不分流进样。

质谱条件:传输线温度 280 °C,电离方式为电子轰击电离,电离能量 70 eV,离子源温度 230 °C,运行 22 min 后关闭灯丝电流。监测模式为选择离子监测。在选择离子监测模式下,甲拌磷及其代谢物的采集时间和监测离子的相关参数见表 1。

2.2.3 标准溶液的配制

分别取浓度为 1000 mg/L 的标准溶液 1 mL 置于

25 mL 容量瓶中,用丙酮定容,配制成浓度为 40 μg/mL 的单标储备液,置于棕色储液瓶,于 4 °C 冰箱中保存。根据 3 种农药在仪器上的响应情况,按表 2 配制 3 种农药的混合标准溶液。

2.2.4 标准工作曲线的绘制

配制系列混合标准溶液,其中甲拌磷和甲拌磷砷的质量浓度为 0.005、0.01、0.025、0.05、0.10、0.25、0.50 mg/L,甲拌磷亚砷浓度为 0.01、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00 mg/L,以各个农药的峰面积(Y)对其质量浓度(X, mg/L)作标准曲线,测定 3 种农药的线性方程和相关系数。

2.2.5 基质效应的测定

参考文献^[16]测定基质效应。不含甲拌磷及其代谢物的萝卜样品按 2.2.1 用乙腈、氯化钠和 PSA 提取得到基质溶液。按照 2.2.3 的方法绘制标注曲线,测定溶剂标准曲线斜率和基质标准曲线的斜率,带入式(1)计算基质效应(matrix effect, ME)。

$$ME(\%) = \left(\frac{k_2}{k_1} - 1\right) \times 100 \tag{1}$$

式中:

ME—基质效应, %;

k₂—基质标准曲线斜率;

k₁—溶剂标准曲线斜率。

当 ME 为正值时为基质增强效应,当 ME 为负值时为基质减弱效应。基质效应在-20%~20%之间为弱基质效应,在-50%~-20%和 20%~50%为中等基质效应,超过-50%或 50%为强基质效应。

表 1 甲拌磷及其代谢物的保留时间、采集时间、监测离子和定量离子
Table 1 Retention time, acquisition time, monitoring ion and quantitative ion of phorate and its metabolite

农药	保留时间/min	采集时间/min	监测离子(m/z)	定量离子(m/z)
甲拌磷	15.50	10.0	93(100)、231 (38)、260(38)	93
甲拌磷亚砷	18.74	17.0	125(100)、153(80)、199(70)	125
甲拌磷砷	18.91	17.0	125(100)、153(90)、199(70)	125

注:括号中的数字为离子丰度比。

表 2 3 种农药混合标准溶液的配制
Table 2 Preparation of 3 pesticides mix standard solution

农药	原浓度/(μg/mL)	分取体积/mL	定容体积/mL	浓度/(μg/mL)
甲拌磷	40	1.25	25.0	2.0
甲拌磷亚砷	40	2.50	25.0	4.0
甲拌磷砷	40	1.25	25.0	2.0

3 结果与分析

3.1 吸附剂的选择

萝卜样品中含有较高水溶性糖、膳食纤维等, 样品基质会造成色谱图基线不平稳, 影响对甲拌磷及其代谢物定性定量的测定。因此, 必须对萝卜样品进行净化处理。未经 PSA 净化的萝卜中添加甲拌磷及其代谢物的色谱图见图 2(a)。由图 2(a)中可以看出, 未经 PSA 净化的萝卜样品基线不平, 在目标化合物的附近有较大的干扰, 影响对甲拌磷及其代谢物的测定。本研究考察了不同量的 PSA 对实验结果的影响。结果发现, 加入 100 mg PSA 净化萝卜样品后, 基线较为平稳, 甲拌磷及其代谢物出峰较好, 见图 2(b)。继续增加 PSA 的量对净化效果无明显的改善。因此, 本研究选择加入 100 mg PSA 净化萝卜样品。

3.2 盐析剂氯化钠的加入量

萝卜中含有约 90% 的水分^[17]。实验中称取的 10 g 萝卜样品中含有约 9 mL 的水, 在样品前处理过程中加入氯化钠, 目的是使水相成为饱和氯化钠溶液, 使之离心后与乙腈相得到较好的分离。已知在 20 °C 条件下, 氯化钠在水中溶解度为 36.0 g/100 mL。因此, 本研究在 10 mL 水样中加入 4.0 g 氯化钠, 使水中的氯化钠过饱和, 利于乙腈相和饱和氯化钠水溶液的分层。

3.3 色谱条件和质谱条件的优化

本研究逐一用测定农药残留较多的 3 根石英毛细管柱: 非极性石英毛细管柱 DB-1 MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)、弱极性石英毛细管柱 HP-5 MS(30 m×

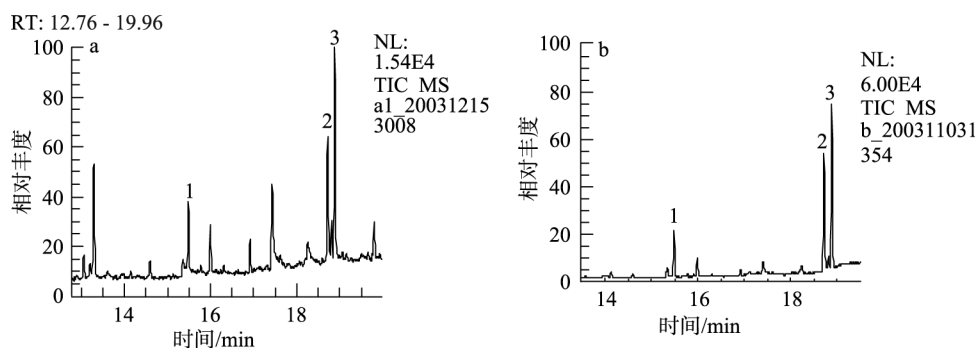
0.32 mm×1.0 μm) 和中极性石英毛细管柱 DB-17 MS(30 m×0.25 mm×1.0 μm) 对甲拌磷及其代谢物进行测定。结果表明甲拌磷及其代谢物经弱极性石英毛细管柱 HP-5 MS 分离后 3 种农药的响应都不好, 灵敏度差; 经中极性石英毛细管柱 DB-17 MS 分离后甲拌磷和甲拌磷砒出峰好, 但甲拌磷亚砒基本不出峰。经反复实验比较, 本研究选择 DB-1 MS 非极性石英毛细管柱, 采用 2.2.2 中气相色谱和质谱条件, 此时甲拌磷、甲拌磷亚砒和甲拌磷砒出峰较好, 可对 3 种农药进行定性定量测定。

本研究先采用全扫描模式得到甲拌磷及其代谢物的质谱图, 根据质谱图选择相对丰度较高, 碎片离子质量较大, 抗萝卜基质干扰的特征离子作为监测离子。经反复优化, 确定测定甲拌磷及其代谢物的监测离子见表 1。在上述优化的气相色谱-质谱条件下, 甲拌磷及其代谢物标准溶液、空白萝卜样品和加标萝卜样品的气相色谱-质谱选择离子色谱图见图 3。可以看出, 甲拌磷及其代谢物峰形好, 能得到较好分离。3 种农药的出峰顺序为: 甲拌磷(15.50 min)、甲拌磷亚砒(18.74 min)和甲拌磷砒(18.91 min)。

3.4 甲拌磷及其代谢物在萝卜中的基质效应

按 2.2.5 测定甲拌磷及其代谢物在萝卜中的基质效应, 结果见表 3。

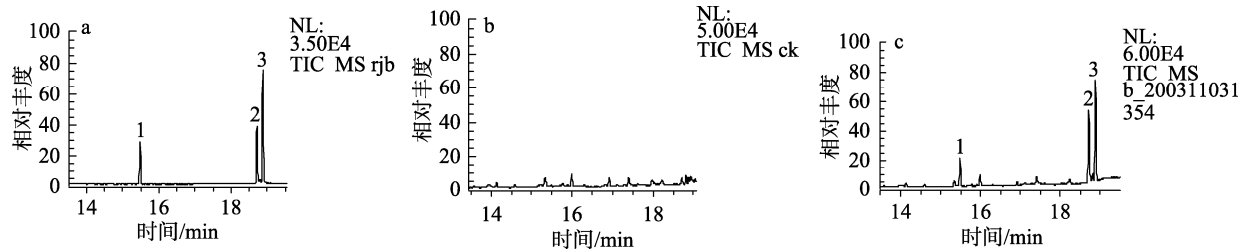
由表 3 可知, 甲拌磷、甲拌磷亚砒和甲拌磷砒的基质效应分别为 47.92%、22.30% 和 21.25%, 均为中等基质增强效应, 用溶剂配制标准会对定量结果产生影响。实际检测过程中采用含有萝卜基质和试剂的溶液作为溶剂来配制标准, 可以消除基质效应带来的影响。



注: 1. 甲拌磷(0.05 mg/kg); 2. 甲拌磷亚砒(0.10 mg/kg); 3. 甲拌磷砒(0.05 mg/kg)。

图 2 未经 PSA 净化(a)和经 PSA 净化(b)的萝卜中添加甲拌磷及其代谢物的色谱图

Fig.2 Chromatograms of phorate and its metabolites in radish without PSA purification (a) and with PSA purification (b)



注: 1. 甲拌磷; 2. 甲拌磷亚砷; 3. 甲拌磷砷; a. 标准溶液(甲拌磷和甲拌磷砷 0.05 mg/L, 甲拌磷亚砷 0.10 mg/L); b. 空白萝卜样品; c. 加标萝卜样品(甲拌磷和甲拌磷砷 0.05 mg/kg, 甲拌磷亚砷 0.10 mg/kg)。

图 3 气相色谱-质谱选择离子色谱图

Fig.3 Gas chromatography-mass spectrometry selection chromatograms

表 3 甲拌磷及其代谢物在萝卜中的基质效应测定结果

Table 3 Matrix effect determination results of phorate and its metabolites in radish

农药	基质标准曲线斜率 k_2	溶剂标准曲线斜率 k_1	基质效应/%
甲拌磷	1.239×10^5	8.376×10^4	47.92
甲拌磷亚砷	8.487×10^4	6.939×10^4	22.30
甲拌磷砷	1.700×10^5	1.402×10^5	21.25

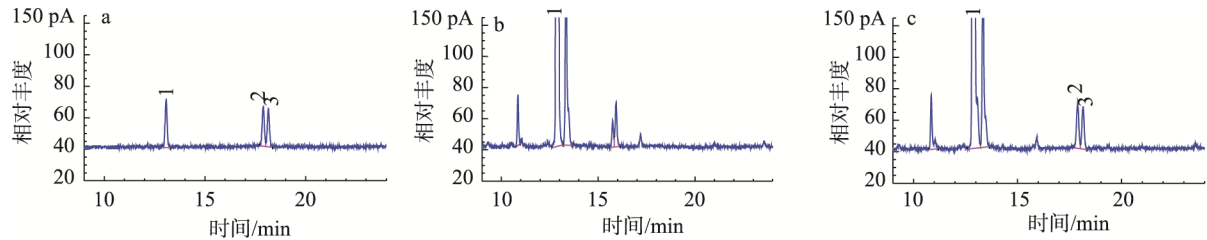
3.5 气相色谱-火焰光度检测法的比较

甲拌磷及其代谢物属于有机磷农药,一般测定有机磷农药多使用气相色谱-火焰光度检测器法^[15]。本研究将气相色谱-质谱法和气相色谱-火焰光度检测器法进行了比较。配制甲拌磷和甲拌磷砷的浓度为 0.05 mg/L, 甲拌磷亚砷浓度为 0.10 mg/L 的混合标准溶液,然后用气相色谱-火焰光度检测器测定。甲拌磷及其代谢物混合标准溶液的气相色谱-火焰光度检测器色谱图见图 4a;萝卜空白色谱图见图 4b。此外,本研究在萝卜样品中添加甲拌磷及其代谢物,使萝卜中甲拌磷和甲拌磷砷的浓度为 0.05 mg/kg, 甲拌磷亚砷的浓度为 0.10 mg/kg,按 2.2 方法处理净化样品,然后用气相色谱-火焰光度检测器测定萝卜中甲拌磷及其代谢物的色谱图见图 4c。

由图 4 可以看出,用气相色谱-火焰光度检测器测定萝卜中的甲拌磷及其代谢物时,虽然经过了基质分散净化处理,但萝卜中基质仍然对火焰光度检测器的测定产生较大干扰;在甲拌磷保留时间(13.08 min)处 2 个较大的基质峰覆盖了甲拌磷峰,对甲拌磷的定性和定量产生较大影响。本研究采用基质分散萃取净化前处理方法,结合气相色谱-质谱法测定萝卜中的甲拌磷及其代谢物,抗干扰能力强,其色谱图在测定甲拌磷及其代谢物的出峰处没有干扰,甲拌磷及其代谢物得到较好的分离(见图 3c)。

3.6 标准曲线、方法回收率、相对标准偏差、检出限和定量限

按 2.2.4 做标准工作曲线,测定 3 种农药的线性方程和相关系数,结果见表 4。从表 4 可以看出,甲拌磷及其代谢物的线性方程相关性良好,相关系数 r^2 为 0.9990~0.9992。



注: 1. 甲拌磷; 2. 甲拌磷亚砷; 3. 甲拌磷砷; a. 混合标准溶液(甲拌磷和甲拌磷砷 0.05 mg/L, 甲拌磷亚砷 0.10 mg/L); b. 萝卜的空白色谱图; c. 加标萝卜样品(甲拌磷和甲拌磷砷 0.05 mg/kg, 甲拌磷亚砷 0.10 mg/kg)。

图 4 GC-FPD 法测定色谱图

Fig.4 Chromatograms detected by GC-FPD

表 4 甲拌磷及其代谢物的线性方程、相关系数、检出限、定量限、回收率和精密度($n=3$)
Table 4 Linear equations, correlation coefficients (r^2), LODs, LOQs, recoveries and precisions of phorate and its metabolites($n=3$)

农药	线性方程	r^2	线性范围 (mg/L)	检出限/ (mg/kg)	定量限/ (mg/kg)	回收率(相对标准偏差)/%		
						0.025~0.05 mg/kg	0.05~0.10 mg/kg	0.25~0.50 mg/kg
甲拌磷	$Y=8.38 \times 10^4 X + 409$	0.9992	0.005~0.5	0.001	0.003	91.5(3.15)	94.0(2.13)	89.2(1.71)
甲拌磷亚砷	$Y=6.94 \times 10^4 X + 1090$	0.9991	0.01~1.0	0.003	0.01	116(2.47)	110(2.76)	103(4.18)
甲拌磷砷	$Y=1.40 \times 10^5 X + 569$	0.9990	0.005~0.5	0.001	0.003	109(4.77)	108(1.93)	106(5.16)

称取不含甲拌磷及其代谢物的萝卜样品 10 份, 每份 10.00 g, 其中一份为对照, 另 9 份样品分为 3 组, 每组 3 份。第 1 组每份均加入甲拌磷及其代谢物混合标准溶液, 使样品中甲拌磷和甲拌磷砷的含量为 0.02 mg/kg, 甲拌磷亚砷的浓度为 0.040 mg/kg; 第 2 组添加后甲拌磷和甲拌磷砷含量为 0.05 mg/kg, 甲拌磷亚砷的含量为 0.10 mg/kg; 第 3 组添加后甲拌磷和甲拌磷砷含量为 0.20 mg/kg, 甲拌磷亚砷的含量为 0.40 mg/kg。即添加低、中、高 3 个浓度水平, 充分混匀放置 30 min 后按 2.2 步骤进行处理, 测定方法回收率和相对标准偏差。以信噪比(S/N) ≥ 3 确定检出限 (limits of detection, LODs); 以信噪比(S/N) ≥ 10 确定定量限 (limits of quantitations, LOQs)。

由表 4 可以看出, 甲拌磷及其代谢物在高、中、低 3 个添加水平下的平均回收率为 89.2%~116%, 相对标准偏差 1.71%~5.16%, 方法检出限 0.001~0.003 mg/kg, 定量限为 0.003~0.01 mg/kg, 说明方法准确度和灵敏度高, 精密度好。

3.7 实际样品的测定

对采自国内蔬菜生产基地、蔬菜运输环节和超市共 30 份萝卜样品中的甲拌磷及其代谢物进行了测定。测定结果共有 2 份萝卜样品有甲拌磷及其代谢物检出, 其中有 1 份萝卜样品检出甲拌磷和甲拌磷砷, 含量分别为 0.17 mg/kg 和 0.017 mg/kg; 另一份样品也检出甲拌磷和甲拌磷砷, 含量分别为 0.13 mg/kg 和 0.010 mg/kg。

4 结 论

本研究建立了基质分散萃取-气相色谱-质谱法测定萝卜中甲拌磷及其代谢物残留量的分析方法。采用优化的基质分散萃取方法, 结合优化的气相色谱-质谱条件, 甲拌磷及其代谢物色谱分离度好, 所获得的添加回收率、相对标准偏差及检出限均满足甲拌磷及其代谢物残留检测中对准确度、精密度和灵敏度的要求。同常用的气相色谱-火焰光度检测器法相比, 采用本文方法可提高抗干扰能力, 使甲拌磷及其代谢物得到较好分离。方法所使用的有机溶剂种类和用量少, 操作简单, 具有应用价值。

参考文献

[1] 张丽, 宋曙辉, 王文琪, 等. 不同萝卜品种营养成分比较[J]. 北方园艺, 2010, (20): 57–58.
Zhang L, Song SH, Wang WQ, *et al.* Comparison of nutrition components in different radish cultivars [J]. Northern Hortic, 2010, (20): 57–58.

[2] 余苹中, 戴荣彩, 贺敏, 等. 气相色谱测定土壤中甲拌磷及其代谢物甲拌磷砷[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2008, 34(6): 732–734.
Yu PZ, Dai RC, He M, *et al.* Determination of phorate and its metabolite phoratesulfone residue in soil by GC [J]. J Hunan Agric Univ (Nat Sci Ed), 2008, 34(6): 732–734.

[3] Ku Y, Lin HS. Decomposition of phorate in aqueous solution by photolytic ozonation [J]. Water Res, 2002, (36): 4155–4159.

[4] Yurdagul F, Sergei A, Michael B. The basis for the safening of clomazone by phorate insecticide in cotton and inhibitors of cytochrome P450s [J]. Pestic Biochem Physiol, 2005, (81): 59–70.

[5] 丁浩东, 万红友, 秦攀, 等. 环境中有机磷农药污染状况、来源及风险评估[J]. 环境化学, 2019, 38(3): 463–479.
Ding HD, Wan HY, Qin P, *et al.* Occurrence, sources and risk assessment of organophosphorus pesticides in the environment, China [J]. Environ Chem, 2019, 38(3): 463–479.

[6] GB 2763-2019 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S]
GB 2763-2019 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].

[7] 谢洪学, 何丽君, 伍艳, 等. 基于离子液体的液相微萃取-高效液相色谱法测定水中有机磷农药[J]. 分析化学, 2007, 35(2): 187–190.
Xie HX, He LJ, Wu Y, *et al.* Determination of organophosphorous pesticides in water samples using ionic liquid-based liquid phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography [J]. Chin J Anal Chem, 2007, 35(2): 187–190.

[8] 宣秋江, 周传光, 徐恒振, 等. 高效液相色谱分离 10 种有机磷农药[J]. 分析实验室, 2008, (27): 273–275.
Xuan QJ, Zhou CG, Xu HZ, *et al.* Determination of 10 organophosphorous pesticides using high performance liquid chromatography [J]. Chin J Anal Lab, 2008, (27): 273–275.

[9] GB/T 20769-2008 水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定液相色谱-串联质谱法[S].
GB/T 20769-2008 Determination of 450 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables-LC-MS-MS method [S].

[10] 刘洁, 佟玲, 孟文婷, 等. 固相萃取-超快速液相色谱-串联质谱法测

- 定当归中 135 种农药及其代谢物残留[J]. 色谱, 2015, 33(12): 1257-1268.
- Liu J, Tong L, Meng WT, *et al.* Determination of 135 pesticides and their metabolites in angelica sinensis by ultra-fast liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with solid-phase extraction [J]. *Chin J Chromatogr*, 2015, 33(12): 1257-1268.
- [11] 钱宗耀, 刘河疆, 张维维, 等. 固相微萃取-气相色谱法测定水中甲拌磷及其代谢产物残留[J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29(1): 50-52.
- Qian ZY, Liu HJ, Zhang WW, *et al.* Fast Determination of phorate and its metabolite residues in natural water by SPME-GC [J]. *Environ Monit Manag Technol*, 2017, 29(1): 50-52.
- [12] 耿慧春, 梅文泉, 汪祿祥, 等. 固相萃取-气相色谱-电子捕获检测器测定蔬菜中 11 种有机磷农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(1): 116-122.
- Geng HC, Mei WQ, Wang LX, *et al.* Determination of 11 kinds of organophosphorus pesticide residues in vegetables by gas chromatography-electron capture detector coupled with solid phase extraction [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(1): 116-122.
- [13] GB 23200.8-2016 食品安全国家标准 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法[S].
- GB 23200.8-2016 National food safety standard-Determination of 500 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables-GC-MS method [S].
- [14] GB/T 23204-2008 茶叶中 519 种农药及相关化学品的测定-气相色谱-质谱法[S].
- GB/T 23204-2008 Determination of 519 pesticides and related chemicals residues in teas-GC-MS method [S].
- [15] NY/T 761-2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留检测方法[S].
- NY/T 761-2008 Determination of organophosphorus, organochlorine, pyrethroid and carbamate pesticide residues in vegetables and fruits [S].
- [16] 方海仙, 耿慧春, 梅文泉, 等. 气相色谱法测定农产品中农药残留的基质效应研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(14): 3770-3779.
- Fang HX, Geng HC, Mei WQ, *et al.* Study on matrix effect of determination of pesticide residues in agricultural products by gas chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(14): 3770-3779.
- [17] 中国预防医学科学院. 食物成分表[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1991.
- Chinese Academy of Preventive Medicine. Food composition table [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1991.

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



耿慧春, 助理研究员, 主要研究方向为食品安全检测研究工作。

E-mail: huichungeng@163.com

梅文泉, 研究员, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: wenquan_mei@hotmail.com