

气相色谱法-电子捕获检测器同时测定鸡蛋中 19 种农药

郑 容^{1*}, 郭正卫², 付 鹏¹, 程 燕¹, 王金苹¹, 黄小兰¹

(1. 重庆市万州食品药品检验所, 重庆 404000; 2. 重庆市万州区人民医院, 重庆 404000)

摘 要: **目的** 建立气相色谱法测定鸡蛋中 19 种有机氯及菊酯类农药残留的分析方法。**方法** 样品经乙腈提取, 对比 4 种净化方式筛选出最佳方式, 采取固相萃取法和分散固相萃取法(QuEChERS)进行样品净化, 固相萃取柱包括 GCB/NH₂ 柱、GCB/PSA 柱、FLORISIL 柱, 然后经气相色谱法-电子捕获检测器分析, 外标法定量。**结果** 经过 QuEChERS 净化后, 基质标准曲线线性关系良好, 相关系数在 0.9974~0.9999 之间, 回收率在 70.3%~109.6%之间, 相对标准偏差在 0.17%~7.2%之间, 检出限在 0.15~5.1 μg/kg 之间, 具有良好的线性关系及精密度。**结论** 该方法简单、准确、高效, 可用于鸡蛋中有机氯及菊酯类农药残留的快速筛查和定量检测。**关键词:** 有机氯; 拟除虫菊酯类; 鸡蛋; 固相萃取; 气相色谱法-电子捕获检测器

Determination of 19 kinds of pesticide residues in eggs by gas chromatography-electroncapture detector

ZHENG Rong^{1*}, GUO Zheng-Wei², FU Peng¹, CHENG Yan¹, WANG Jin-Ping¹, HUANG Xiao-Lan¹

(1. Wanzhou Institute for Food and Drug Control, Chongqing 404000, China;
2. Wanzhou People's Hospital of Chongqing, Chongqing 404000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 19 kinds of organochlorine pesticide and pyrethroid residues in eggs samples by gas chromatography. **Methods** Eggs samples were extracted with acetonitrile, through comparing four kinds of purification methods, the best detection method was selected. The samples were purified by solid phase extraction (SPE) and dispersed solid phase extraction (QuEChERS). The SPE columns included GCB/NH₂ column, GCB/PSA column and FLORISIL column. And they were detected by gas chromatography-electroncapture detector (GC-ECD). The external standard method was used for quantification. **Results** Excellent linearities were achieved for all target analytes with good linear correlation and correlation coefficients ranged from 0.9974-0.9999. The recoveries were in the range of 70.3%–109.6%, with relative standard deviations (RSDs) range of 0.17%–7.2%, the limits of detection (LODs) were ranged from 0.15 to 5.1 μg/kg. **Conclusion** In summary, the proposed method is simple, accurate, efficient, and is adequate for the rapid screening and quantitative analysis of organochlorine pesticide and pyrethroid residues in eggs.

KEY WORDS: organochlorine; pyrethroid; eggs; solid phase extraction; gas chromatography-electroncapture

*通信作者: 郑容, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品检测与安全。E-mail: 1414896194@qq.com

*Corresponding author: ZHENG Rong, Master, Engineer, Wanzhou Institute for Food and Drug Control, Chongqing 404000, China. E-mail: 1414896194@qq.com

0 引言

鸡蛋中含有丰富的微量元素、维生素及优质的蛋白质^[1-3],同时还含有人体所必需的 8 种氨基酸,因此成为人们喜爱的食物之一。随着近年来经济的高速发展,人们的生活水平不断提高,鸡蛋的消费量也越来越大,因此我们不得不更加关注鸡蛋的质量安全问题。有机氯农药极难降解毒性大^[4],大多数已经在全国范围内禁用^[5],但是在环境中仍然有残留^[6];拟除虫菊酯类农药是目前较为常用的广谱性杀菌剂,具有速效、低毒、易降解等优点^[7],农民为了粮食的增产,每年会施用几次农药,农产品也会存在拟除虫菊酯类农药的残留。农药会通过食物链富集,因此在消费量大的鸡蛋中也可能存在。目前,农药残留量的检测方法有气相色谱法^[8-9]、液相色谱法^[10-11]、气相色谱-质谱联用法^[12-13]、液相色谱-质谱联用法^[14-15]等。气相色谱-质谱法和液相色谱-质谱法虽然能够一次性分析多种物质^[16-18],但是实验设备昂贵,不是一般实验室能够配备的,液相色谱法不适用本研究所测定的 19 种农药。气相色谱法同时测定鸡蛋中 19 种农药鲜少见报道,因此,本研究建立了气相色谱法同时测定鸡蛋中 19 种农药的分析方法,以期对测定鸡蛋中的有机氯和拟除虫菊酯类农药提供一种快速、简便的检测方法和技术参考。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

Agilent 7890B 型气相色谱仪(配自动进样器和电子捕获检测器,美国 Agilent 公司); AutoEVA-60 全自动平行浓缩仪、DB-1701P 毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)、QuEChERS 净化管、QuEChERS 提取盐包(4 g MgSO₄+1 g NaCl+1 g Na₃C₆H₉O₉+0.5 g C₁₂H₁₈Na₄O₁₇)(天津锦上实验公司); GCB/NH₂ 净化管、GCB/PSA 净化管、FLORISIL 净化管(上海安普实验科技股份有限公司)。

α-666、γ-666、β-666、δ-666、ρ'ρ-DDE、o'ρ-DDT、ρ'ρ-DDD、ρ'ρ-DDT 标准溶液(浓度均为 50 μg/mL,批号 1831907,北京坛墨质检科技有限公司);狄氏剂(1000.4 μg/mL,批号 C0007937)、高效氯氟氰菊酯标准物质(纯度 1000.8 μg/mL,批号 C0006987)(北京曼哈格生物科技有限公司);α-硫丹标准物质(纯度 99.20%,批号 B2097A)、七氯标准物质(纯度 98.6%,批号 B2017A)(珠海迈丰国际贸易有限公司);氟环唑标准物质(纯度 99.90%,批号 G139280,德国 Dr.Ehrenstorfer 公司);五氯硝基苯标准物质(纯度 99.5%,批号 1801)、联苯菊酯标准物质(纯度 99.6%,批号 18001)、甲氰菊酯标准物质(纯度 99.9%,批号 18001)、异菌脲标准物质(纯度 99.5%,批号 19001)、氰戊菊酯标准物质(纯度 99.7%,批号 13001)(中国计量科学研

究院);艾试剂标准物质(纯度 98.27%,批号 TM191011-02,美国 Stanford Chemicals 公司)。

19 种农药标准储备液的配制,称取 8 种固体标准物质 10 mg,用正己烷溶解并定容至 10 mL 得到 8 种标准储备液。吸取适量的 19 种标准溶液于 10 mL 容量瓶用正己烷稀释并定容,使得有机氯的浓度为 1 μg/mL,拟除虫菊酯类的浓度为 5 μg/mL 得到混合标准储备液,冷冻避光保存备用。

正己烷(色谱纯,北京迪科马科技有限公司);乙腈(色谱纯,成都诺尔施责任有限公司);甲苯(分析纯,成都诺尔施责任有限公司)。

鸡蛋样品:市售。

1.2 实验方法

1.2.1 样品提取与净化

QuEChERS 前处理方法:准确称取 5.0 g 样品至 50 mL 离心管中,加入 10 mL 乙腈溶液,加入 QuEChERS 提取盐包,振荡 5 min,以 5000 r/min 离心 5 min,收集上层清液加入 QuEChERS 净化管,振荡 5 min,以 8000 r/min 离心 5 min,吸取 2 mL 于氮吹管中 40 °C 水浴条件下氮气吹至近干,加入 2 mL 正己烷溶液溶解,待气相色谱分析。

GCB/NH₂ 前处理方法:准确称取 5.0 g 样品至 50 mL 离心管中,加入 10 mL 乙腈溶液,加入 2 g NaCl,超声 30 min,以 5000 r/min 离心 5 min 待净化, GCB/NH₂ 柱用乙腈-甲苯(3:1, V/V)活化,吸取待净化液 2 mL 于活化的 GCB/NH₂ 柱,用 6 mL 乙腈-甲苯(3:1, V/V)进行洗脱,收集全部洗脱液于氮吹管中 40 °C 水浴条件下氮气吹至近干,加入 2 mL 正己烷溶液溶解,待气相色谱分析。

GCB/PSA 前处理方法:准确称取 5.0 g 样品至 50 mL 离心管中,加入 10 mL 乙腈溶液,加入 2 g NaCl,超声 30 min,以 5000 r/min 离心 5 min,准确吸取 2 mL 提取液于氮吹管中 40 °C 水浴条件下氮气吹至近干,加入 2 mL 正己烷溶液溶解待净化,用 5 mL 丙酮-正己烷(3:7, V/V)活化 GCB/PSA 柱,将待净化液倾入柱中,用 6 mL 丙酮-正己烷(3:7, V/V)进行洗脱,收集全部洗脱液于氮吹管中 40 °C 水浴条件下氮气吹至近干,加入 2 mL 正己烷溶液溶解,待气相色谱分析。

FLORISIL 前处理方法:准确称取 5.0 g 样品至 50 mL 离心管中,加入 10 mL 乙腈溶液,加入 2 g NaCl,超声 30 min,以 5000 r/min 离心 5 min,准确吸取 2 mL 提取液于氮吹管中 40 °C 水浴条件下氮气吹至近干,加入 2 mL 正己烷溶液溶解待净化,用 5 mL 丙酮-正己烷(1:9, V/V)活化 GCB/PSA 柱,将待净化液倾入柱中,用 6 mL 丙酮-正己烷(1:9, V/V)进行洗脱,收集全部洗脱液于氮吹管中 40 °C 水浴条件下氮气吹至近干,加入 2 mL 正己烷溶液溶解,待气

相色谱分析。

1.2.2 色谱条件

进样口温度 250 °C, 检测器温度 300 °C, 升温程序: 110 °C保持 1 min, 以 12 °C/min 升温至 220 °C, 保持 4 min; 以 12 °C/min 升温至 270 °C, 保持 5 min, 以 18 °C/min 升温至 280 °C, 保持 12 min。载气: 氮气, 纯度大于 99.99%, 恒流模式, 流速 2.0 mL/min; 进样量 1.0 μL; 进样方式: 不分流进样。

2 结果与分析

2.1 净化方法的选择

鸡蛋基质复杂, 经过提取之后应用一定的方法净化才能进气相色谱仪进行分析, 本研究比较了 QuEChERS、GCB/NH₂、GCB/PSA、FLORISIL 4 种净化方法的净化效果。按照实验方法 1.2.1 进行样品提取与净化, 对比 4 种净化方法的净化效果如图 1 所示, FLORISIL 柱净化的样品颜色较深, 其吸附色素的能力较弱。

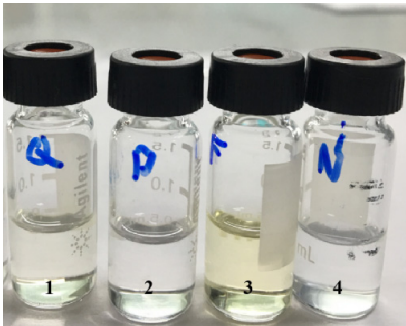
通过加标回收对比 4 种净化方法的回收率, 4 种净化方法回收率如表 1 所示。使用 FLORISIL 柱净化氟环唑回收率低, 优化洗脱液以期提高回收率, 使用丙酮-正己烷(1:9, V:V)、丙酮-正己烷(2:8, V:V)、丙酮-正己烷(3:7, V:V)、丙酮-正己烷(4:6, V:V) 4 种不同比例的洗脱液进行洗脱, 氟环唑的回收率分别为 28.2%、44.4%、105.1%、109.3%, 丙酮的比例越高回收率越高, 但是丙酮洗脱能力较强, 会将吸附的杂质洗脱下来, 因此 FLORISIL 柱净化效果不理想; 使用 GCB/NH₂ 柱和 GCB/PSA 柱净化五氯硝基苯回收率低, 原因是 GCB 对分子中含有平面芳香环化合物吸附能力强, 但是不存在永久吸附, 洗脱溶剂具有足够强的洗脱能力能够将目标化合物洗脱下来^[19-20], 使用 GCB/NH₂ 方法净化, 优化洗脱液以期提高回收率, 用甲苯-正己烷(3:1, V:V)、甲苯-正己烷(2:1, V:V)、甲苯-正己烷(1:1, V:V)、甲苯-正己烷(1:2, V:V)、甲苯-正己烷(1:3, V:V)作为洗脱液, 五氯硝基苯

的回收率分别为 84.2%、72.1%、49.5%、46.4%、39.3%, 甲苯比例越高回收率越高, 但是甲苯洗脱能力强, 会将样品中的杂质洗脱, 同时甲苯的毒性大应避免使用; QuEChERS 方法净化 19 种物质回收率在 83.2%~118.4%, 满足检测鸡蛋中的农药残留的要求。

综上所述, FLORISIL 柱净化色素不能被去除, 污染色谱柱, 氟环唑的回收率较低, 通过优化洗脱液可以满足回收率的要求但是净化效果较差; GCB/NH₂ 柱和 GCB/PSA 柱净化对五氯硝基苯的吸附性太强影响其回收率, 使用甲苯洗脱能够提高其回收率, 但是净化效果较差并且甲苯毒性较大; QuEChERS 方法净化不仅回收率较高, 使用的有机溶剂毒性相对较低, 处理速度快, 因此本研究使用 QuEChERS 方法进行鸡蛋中的 19 种农药残留量进行测定。

2.2 柱温箱初始温度

柱温箱初始温度设置 90、100、110、120、130、160 °C, 结果发现温度越低目标峰分离度越高, 120 °C 及以上温度 α-666 与五氯硝基苯、氟环唑与甲氧菊酯不能完全分离, 温度越低所用的分析时间越多, 因此选用合适的初始温度 110 °C, 各物质出峰顺序如图 2 所示。



注: 1. QuEChERS; 2. GCB/PSA; 3. FLORISIL; 4. GCB/NH₂。

图 1 四种净化方式的净化效果

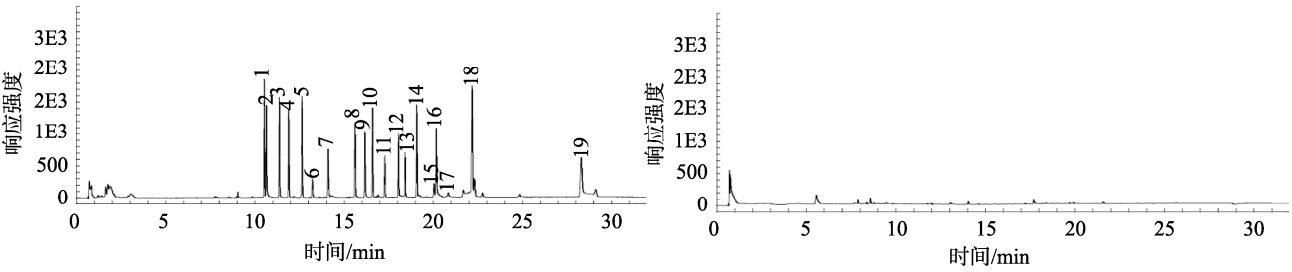
Fig.1 Four kinds of purification for different substrates

表 1 净化柱对 19 种农药回收率的影响
Table 1 Effect of SPE cartridge on recovery of 19 kinds of organochlorine pesticides

序号	目标物	回收率/%			
		QuEChERS	GCB/NH ₂	GCB/PSA	FLORISIL
1	α-666	105.8	88.5	76.8	91.0
2	五氯硝基苯	106.2	0	0	93.8
3	γ-666	110.8	87.5	81.2	93.5
4	七氯	109.2	85.8	83.5	94.8
5	艾试剂	93.2	80.5	80.0	88.5
6	β-666	114.8	82.5	101.2	101.2
7	δ-666	116.8	92.2	89.8	98.5

表 1(续)

序号	目标物	回收率/%			
		QuEChERS	GCB/NH ₂	GCB/PSA	FLORISIL
8	α -硫丹	112.0	86.0	88.5	95.2
9	$\rho\rho$ -DDE	100.8	80.5	88.0	92.0
10	狄氏剂	109.2	85.2	90.5	95.8
11	$o\rho$ -DDT	98.8	75.5	87.0	98.0
12	$\rho\rho$ -DDD	107.2	83.8	90.2	97.2
13	$\rho\rho$ -DDT	109.5	70.8	91.5	99.0
14	联苯菊酯	83.2	64.5	75.2	86.5
15	氟环唑	114.6	118.4	105.3	28.0
16	甲氰菊酯	106.0	86.5	97.5	105.0
17	异菌脲	118.2	97.2	82.8	110.8
18	高效氯氟氰菊酯	114.5	89.0	91.0	102.8
19	氰戊菊酯	118.4	84.0	95.8	119.8



注：各峰号所对应的化合物名称同表 1，左图和右图分别为标准物质溶液和空白样品溶液色谱图。

图 2 19 种有机氯农药混合标准物质色谱图

Fig.2 Chromatogram of mixed standard solution of 19 kinds of organochlorine pesticides

2.3 基质效应

基质效应(matrix effect, ME, %)=〔(基质匹配校准曲线斜率/纯溶剂标准曲线斜率)-1〕×100%，分别用空白基质、正己烷配制标准溶液，在 1.2.2 的条件下进行测定，基质和溶剂标准曲线方程如表 2 所示，结果发现，异菌脲的 ME 为 27.3%(中等基质效应)，氟环唑的 ME 为 64.7%(强基质效应)， $\rho\rho$ -DDE 的 ME 为 -13.1%，其他化合物的 ME 均未超过 ±10%，均为弱基质效应。为了所测定化合物准确，本方法选择基质配制标准曲线抵消基质效应。

2.4 方法学考察

2.4.1 线性范围、检出限、准确度和精密度

为了消除基质效应引入的干扰和影响，用空白样品经提取净化所得溶液作为配制混合标准工作溶液的溶剂，

精密量取混合标准储备液 0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 mL 用基质溶液定容至 10 mL，按照 1.2.2 的色谱条件进行色谱分析，以浓度(X, $\mu\text{g/mL}$)为横坐标，峰面积 Y 为纵坐标，作标准曲线，以 3 倍信噪比(S/N=3)计算检出限。各目标化合物的线性范围、线性方程、相关系数、检出限见表 2，相关系数在 0.9974~0.9999 之间，检出限在 0.15~5.1 $\mu\text{g/kg}$ 之间。称取鸡蛋空白样品加入一定量的农药标准溶液，按照 1.2.1 的 QuEChERS 前处理的方法制备成高、中、低 3 个水平的样品溶液，每个添加水平 3 个重复，按照 1.2.2 的条件进行色谱分析，结果见表 3。回收率在 70.3%~109.6%之间，相对标准偏差在 0.17%~7.2%之间，符合 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》对回收率和精密度的要求，说明本实验建立的方法可用于实际样品的检测。

表 2 各对照品线性关系和检出限
Table 2 Linear relationships and limits of detection of various reference samples

序号	目标物	保留时间 /min	线性范围/ (μg/mL)	基质标线线性方程	相关系数 <i>r</i>	检出限 (μg/kg)	溶剂标线线性方程
1	α-666	10.515	0.01~0.1	$Y=412268.34X-72.04$	0.9996	0.30	$Y=447744.50X-367.40$
2	五氯硝基苯	10.626	0.01~0.1	$Y=383527.64X-9.58$	0.9994	0.40	$Y=388442.75X+253.68$
3	γ-666	11.353	0.01~0.1	$Y=394901.02X-458.60$	0.9998	0.35	$Y=425133.81X-465.43$
4	七氯	11.882	0.01~0.1	$Y=376505.21X-288.61$	0.9997	0.40	$Y=390951.41X-19.56$
5	艾试剂	12.628	0.01~0.1	$Y=445225.52X-560.97$	0.9995	0.45	$Y=493348.78X+71.51$
6	β-666	13.211	0.01~0.1	$Y=83040.59X+1298.29$	0.9996	1.7	$Y=92238.74X+125.32$
7	δ-666	14.064	0.01~0.1	$Y=333853.50X-838.10$	0.9996	0.65	$Y=342029.04X-705.15$
8	α-硫丹	15.588	0.01~0.1	$Y=337236.38X+41.59$	0.9994	0.50	$Y=362847.36X+337.18$
9	ρρ-DDE	16.139	0.01~0.1	$Y=319458.38X-374.72$	0.9995	0.56	$Y=367738.09X-248.06$
10	狄氏剂	16.571	0.01~0.1	$Y=362605.16X-206.18$	0.9994	0.15	$Y=391422.51X+189.76$
11	ορ-DDT	17.261	0.01~0.1	$Y=188320.03X-107.77$	0.9997	0.90	$Y=196043.70X-226.86$
12	ρρ-DDD	18.028	0.01~0.1	$Y=267325.58X-328.90$	0.9997	0.55	$Y=285160.90X-2.74$
13	ρρ-DDT	18.404	0.01~0.1	$Y=218301.09X-495.29$	0.9996	0.75	$Y=229383.27X-603.49$
14	联苯菊酯	19.058	0.05~0.5	$Y=354728.94X-58.05$	0.9996	2.2	$Y=377282.95X+929.55$
15	氟环唑	20.021	0.01~0.1	$Y=121849.07X-111.07$	0.9974	1.4	$Y=73992.50X-333.41$
16	甲氰菊酯	20.145	0.05~0.5	$Y=385135.70X-93.18$	0.9999	2.3	$Y=392352.06X+384.17$
17	异菌脲	20.815	0.01~0.1	$Y=54696.65X+301.68$	0.9997	5.1	$Y=42972.76X+67.33$
18	高效氯氟氰菊酯	22.156	0.05~0.5	$Y=856305.95X-1504.28$	0.9997	1.5	$Y=840778.39X-305.81$
19	氰戊菊酯	28.263	0.05~0.5	$Y=573033.59X-803.52$	0.9984	4.0	$Y=543487.41X-448.90$

表 3 19 种农药的添加回收率、相对标准偏差
Table 3 Recoveries and relative standard deviations of 19 kinds of organochlorine pesticide and pyrethroid residues

序号	目标物	添加 0.02 mg/kg		添加 0.08 mg/kg		添加 0.16 mg/kg	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
1	α-666	78.0	1.3	87.1	6.1	86.0	1.8
2	五氯硝基苯	76.0	0.17	79.5	6.8	76.0	2.3
3	γ-666	83.0	3.2	90.8	3.6	89.1	1.5
4	七氯	82.3	3.1	81.4	6.2	78.1	2.5
5	艾试剂	71.0	1.4	71.1	7.2	70.3	4.1
6	β-666	109.6	2.1	95.6	3.8	94.8	1.3
7	δ-666	80.3	1.4	90.5	2.3	90.6	1.7
8	α-硫丹	90.0	2.2	90.2	2.1	84.7	2.5
9	ρρ-DDE	76.0	3.9	79.2	3.1	74.8	4.8
10	狄氏剂	84.7	2.5	88.9	1.9	84.4	3.0
11	ορ-DDT	85.0	4.7	81.7	2.2	77.5	3.6
12	ρρ-DDD	88.0	2.3	91.6	1.7	88.5	2.3
13	ρρ-DDT	78.7	1.9	83.8	1.3	81.5	3.7
14	联苯菊酯	96.0	5.4	89.9	5.5	86.1	5.7
15	氟环唑	92.3	3.3	91.8	1.4	91.3	1.5
16	甲氰菊酯	99.3	2.5	96.6	0.91	92.8	2.8
17	异菌脲	106.7	4.4	99.2	1.5	91.3	2.2
18	高效氯氟氰菊酯	87.7	0.66	94.2	1.6	92.4	2.4
19	氰戊菊酯	78.7	1.9	90.0	2.6	84.2	5.0

2.4.2 实际样品测定

以建立的方法对市售的 20 份市售鸡蛋进行测定, 有 2 批样品分别检测出 $\rho\rho$ -DDE 和 $\rho\rho$ -DDT 2 种农药, 测定值分别为 1.12、0.87 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。中国在 20 世纪 80 年代开始禁用六六六和滴滴涕, 但是由于六六六和滴滴涕降解慢可能在环境中残留, 鸡蛋中检出 $\rho\rho$ -DDE 和 $\rho\rho$ -DDT 可能来源于生活环境、鸡饲料及鸡群外出采食等环节。虽然鸡蛋中有有机氯含量不高, 但是禽蛋是我国摄入蛋白质的主要品种之一, 长期食用有机氯污染的鸡蛋会影响人民的身体健康。

3 结论与讨论

本研究建立了 GC-ECD 方法测定鸡蛋中的 19 种农药, 采用 QuEChERS 的前处理方法, 并优化了色谱柱条件, 该方法具有较好的灵敏度、精密度与准确度, 可以用于鸡蛋中 19 种有机氯及拟除虫菊酯类农药残留的检测, 为鸡蛋中农药残留风险检测提供保障。

参考文献

- [1] 陈冬梅. 关于鸡蛋食用价值的探讨[J]. 中国酿造, 2013, 32(6): 12–15.
CHEN DM. Discussion on the edible value of eggs [J]. China Brew, 2013, 32(6): 12–15.
- [2] 卢建, 曲亮, 李守龙, 等. 水飞蓟油对蛋鸡产蛋性能、蛋品质及鸡蛋脂肪酸组成的影响[J]. 动物营养学报, 2015, 27(12): 3831–3839.
LU J, QU L, LI SL, *et al.* Effects of *Silybum marianum* seed oil on laying performance, egg quality and egg fatty acid composition [J]. Chin J Anim Nutr, 2015, 27(12): 3831–3839.
- [3] 葛庆联, 高玉时, 蒲俊华, 等. 不同品种鸡蛋部分营养成分比较分析[J]. 中国家禽, 2013, 35(11): 28–30, 36.
GE QL, GAO YS, PU JH, *et al.* Comparison of some nutrition constituents of eggs from different breeds [J]. Chin Poul, 2013, 35(11): 28–30, 36.
- [4] ZHANG G, PARKER A, HOUSE A, *et al.* Sedimentary records of DDT and HCH in the Pearl river delta, south China [J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(17): 3671–3677.
- [5] 史雅娟, 郭非凡, 孟凡乔, 等. 果园土壤有机氯农药残留的时间趋势研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(3): 313–318.
SHI YJ, GUO FF, MENG FQ, *et al.* Temporal trend of organic chlorinated pesticides residues in soils of orchard [J]. Beijing Acta Sci Circum, 2005, 25(3): 313–318.
- [6] FENG K, YU BY, GE DM, *et al.* Organo-chlorine pesticide (DDT and HCH) residues in the Taihu lake region and its movement in soil–water system: I. field survey of DDT and HCH residues in ecosystem of the region [J]. Chemosphere, 2003, 50(2003): 683–687.
- [7] 孙爱丽, 刘菁华, 史西志, 等. 海水养殖环境中拟除虫菊酯类农药降解菌的分离鉴定及降解特性研究[J]. 海洋与湖泊, 2014, 45(2): 363–363.
SUN AH, LIU JH, SHI XZ, *et al.* Isolation and identification of a bacteria strain derain degrading pyrethroid insecticid in mariculture [J]. Oceanol Limnol Sin, 2014, 45(2): 363–363.
- [8] 蒲继锋, 潘虎, 代艳娜, 等. 气相色谱法测定茄果类蔬菜中 12 种有机磷类农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(4): 1192–1196.
PU JF, PAN H, DAI YN, *et al.* Determination of 12 kinds of organophosphate pesticide residues in solanaceous vegetables by gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(4): 1192–1196.
- [9] 石勤艳, 姚颖辉, 侯义德, 等. 气相色谱法测定保康茶叶中有有机氯农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(1): 158–164.
SHI QY, YAO YH, HOU YD, *et al.* Determination of organochlorine pesticide residues in Baokang tea samples by gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(1): 158–164.
- [10] 连翠飞, 田景升, 郭孝辉, 等. QuEChERS-高效液相色谱法测定食品中 4 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 中国酿造, 2020, 39(8): 206–209.
LIAN CF, TIAN JS, GUO XH, *et al.* Determination of four kinds of carbamate pesticide residues in food by QuEChERS-HPLC [J]. China Brew, 2020, 39(8): 206–209.
- [11] 周生葆, 宋亚会, 刘桂香, 等. 分散液液微萃取-高效液相色谱法测定枸杞中拟除虫菊酯类农药残留研究[J]. 现代农业科技, 2020, (9): 104–105, 109.
ZHOU SB, SONG YH, LIU GX, *et al.* Determination of pyrethroid pesticide residues in *Lycium barbarum* by dispersive liquid-liquid microextraction and high performance liquid chromatography [J]. Mod Agric Sci Technol, 2020, (9): 104–105, 109.
- [12] 宋利军, 廖秀海, 李腾根, 等. 固相萃取-气相色谱质谱法同时测定水果中五氯硝基苯和百菌清残留量[J]. 中国卫生检验杂志, 2020, 11(12): 4132–4136.
SONG LJ, LIAO XH, LI TG, *et al.* Determination of pentachloronitrobenzene and chlorothalonil residues in fruit by solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2020, 11(12): 4132–4136.
- [13] 黄云霞, 孟志娟, 赵丽敏, 等. 快速滤过型净化结合气相色谱-串联质谱法同时检测茶叶中 10 种拟除虫菊酯类农药残留[J]. 色谱, 2020, 38(7): 798–804.
HUANG YX, MENG ZJ, ZHAO LM, *et al.* Determination of 10 pyrethroid pesticide residues in tea by gas chromatography-tandem mass spectrometry coupled with multi-plug filtration clean up [J]. Chin J Chromatogr, 2020, 38(7): 798–804.
- [14] 陈思敏, 林腾奕, 李星星, 等. QuEChERS 结合液相色谱-串联质谱法检测茶叶中 34 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(2): 506–515.
CHEN SM, LIN TY, LI XX, *et al.* Determination of 34 kinds of pesticide residues in tea by QuEChERS combined with liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(2): 506–515.
- [15] 迟梦宇, 陈子雷, 郭长英, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定梨中 22 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(7): 1976–1981.
CHI MY, CHEN ZL, GUO CY, *et al.* Simultaneous determination of 22 kinds of pesticide residues in pear by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(7): 1976–1981.
- [16] 苟琰, 高驰, 邓晶晶, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法检测鱼腥草中 121 种农药残留[J]. 食品科学, 2020, 41(16): 292–299.
GOU Y, GAO C, DENG JJ, *et al.* Determination of 121 pesticide residues in *Houttuynia cordata* Thunb. by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Sci, 2020, 41(16): 292–299.
- [17] 贾玮, 黄峻榕, 凌云, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定茶叶中

- 290 种农药残留组分[J]. 分析测试学报, 2013, 32(1): 9–22.
- JIA W, HUANG JR, LIN Y, *et al.* Determination of 290 pesticide residues in tea by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2013, 32(1): 9–22.
- [18] 张爱芝, 王全林, 曹丽丽, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 250 种农药残留[J]. 色谱, 2016, 34(2): 158–164.
- ZHANG AZ, WANG QL, CAO LL, *et al.* Determination of 250 pesticide residues in vegetables using QuEChERS-ultrapformance liquid chromatography-tandemmass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2016, 34(2): 158–164.
- [19] 宋淑玲, 李重九, 马晓东, 等. 蔬菜中残留农药的石墨化碳黑净化和气相色谱-质谱检测方法[J]. 分析化学, 2008, 36(11): 1526–1530.
- SONG SL, LI CJ, MA XD, *et al.* Adsorption and purification of pesticides in vegetables with graphitized carbon black and determination with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2008, 36(11): 1526–1530.
- [20] 孙鹏. 石墨基固相萃取剂对有害残留物的选择吸附作用研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2019.
- SUN P. Study on the selective adsorption of graphite-based solid phase extraction adsorbents towards harmful residueS [D]. Harbin: Heilongjiang University, 2019.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)

作者简介



郑 容, 硕士, 工程师, 主要研究方向
食品检测与安全。
E-mail: 1414896194@qq.com