

采用乙酸-微波处理优化韭菜中有机磷农药残留检测方法的研究

刘少典^{1,2*}, 冯雯杰¹, 马玉芬^{1,2}, 陆峰², 任艳云¹, 王秋云¹

(1. 济宁市农业科学研究院, 济宁 272131; 2. 济宁市农产品质量监督检测中心, 济宁 272131)

摘要: **目的** 构建乙酸-微波处理消除韭菜基质对有机磷农药残留检测干扰的方法。**方法** 通过对韭菜基质与有机磷农药的检测, 分析韭菜基质对有机磷农药残留检测干扰, 采用 10%乙酸和中高火微波分别处理 10、20、30、40、50、60 s, 分析各处理的韭菜本底变化。韭菜样品中添加 0.08 mg/kg 水平的有机磷农药标准物质, 采用 10%乙酸和中高火微波, 分别处理 50、60 s, 分析乙酸-微波处理对检测结果准确性的影响。**结果** 确定了韭菜保留时间为 12.145、16.119、17.169 min 对应的本底峰分别对甲拌磷、毒死蜱、甲拌磷砒色谱峰造成干扰; 韭菜的本底干扰峰面积及峰高随处理时间的延长呈下降趋势, 当处理时间达到 50 s 以上时, 韭菜本底峰从 11 个降为 4 个, 且 3 种干扰峰均未检测到; 处理时间 50 s 时, 各有机磷农药的加标回收率为 79.2%~105.9%, 相对标准偏差为 7.2%~13.5%。**结论** 乙酸-微波处理 50 s 可有效消除韭菜基质对有机磷农药残留检测的干扰, 从而有效提高了有机磷农药残留检测结果的准确性。

关键词: 韭菜基质; 干扰; 有机磷农药残留; 乙酸-微波处理

Optimization of detection method of organophosphorus pesticide residues in leeks by acetic acid-microwave treatment

LIU Shao-Dian^{1,2*}, FENG Wen-Jie¹, MA Yu-Fen^{1,2}, LU Feng², REN Yan-Yun¹, WANG Qiu-Yun¹

(1. Jining Academy of Agricultural Sciences, Jining 272131, China; 2. Jining Agricultural Product Quality Supervision and Testing Center, Jining 272131, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method to eliminate the interference of leek matrix on the detection of organophosphorus pesticide residues by acetic acid and microwave treatment. **Methods** The leek matrix and organophosphorus pesticide were detected to analyze the interference of leek matrix on the determination of organophosphorus pesticide residues, the background changes of leeks treated with 10% acetic acid and medium-high microwave for 10, 20, 30, 40, 50, 60 s were analyzed, and the recoveries of organophosphorus pesticides spiked in leek samples with 0.08 mg/kg and treated with 10% acetic acid and medium-high power microwave for 50 s and 60 s respectively were determined. **Results** The retention time of 12.145, 16.119, 17.169 min of the background peaks of leek matrix could interfere the peaks of phorate, chlorpyrifos and phorate sulfone, respectively, and the area and peak height of the background interfering peaks of leek decreased with the increase of the treatment time. When the treatment time reached 50 s or more, the background peaks of leeks decreased from 11 to 4, and none of the 3 interference peaks were detected. The recoveries of organophosphorus pesticides spiked at 50 s were 79.2%–105.9%

*通信作者: 刘少典, 高级农艺师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: liushaodian72@126.com

*Corresponding author: LIU Shao-Dian, Senior Agronomist, Jining Academy of Agricultural Science, Jining 272131, China. E-mail: liushaodian72@126.com

with the relative standard deviations of 7.2%–13.5%. **Conclusion** The acetic acid-medium-high microwave treatment for 50 s can effectively eliminate the interference of leek matrix on the detection of organophosphorus pesticide residues, thus effectively improve the accuracy of the detection results.

KEY WORDS: leek matrix; interference; organophosphorus pesticide residues; acetic acid-microwave treatment

0 引言

韭菜是人民大众非常喜爱的餐桌蔬菜,但在种植的过程中,非常容易发生病虫害,特别是韭蛆的侵害,轻则影响韭菜的生长,严重时可能造成韭菜的大面积死亡。菜农防治韭蛆的最有效办法是对韭菜喷洒有机磷类农药,这会导致韭菜中农药残留量超标风险大大增加,从而危害到食用者的健康。

王洁莲等^[1]对韭菜监测数据研究发现,农药残留超标率显著高于其他各类蔬菜。王茜等^[2]对近 8 年我国 66 起韭菜农药残留超标问题事件进行分析发现,毒死蜱低毒有机磷农药超标率最高,其次为氧乐果高毒有机磷农药。自有机磷“毒韭菜”事件发生后,山东省对包括禁用农药在内的有机磷农药在韭菜上的使用监管更加严格,本研究的有机磷农药:甲胺磷、甲拌磷、氧乐果、甲基对硫磷、毒死蜱、对硫磷、甲拌磷亚砷、甲拌磷砷、水胺硫磷、三唑磷为山东省蔬菜水果质量安全监督抽查指定监测项目,但并没有指定具体的韭菜中有机磷农药残留检测方法,如何为监管部门提供更加准确可靠的韭菜农药残留检测数据将是我们检测者永远的研究课题。

为防止有机磷类农药残留超标的韭菜流入市场,需要对韭菜中有机磷农药残留进行检测。最常用的蔬菜中有机磷农药残留检测方法主要有气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[3-5]、气相色谱-火焰光度检测器联用法(gas chromatography-flame photometric detector, GC-FPD)^[6-7]和气相色谱-氮磷检测器联用法(gas chromatography-nitrogen and phosphorus detector, GC-NPD)^[8]。GC-MS 定性能力强,但定量灵敏度差,实验条件要求较高;气相色谱法定性准确率低,但定量快速灵敏,被广泛用于蔬菜农药残留检测^[9-12]。目前最常用的是国家标准 GB 23200.116—2019《食品安全国家标准 植物源性食品中 90 种有机磷类农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱法》,但并没有对韭菜给出特定的检测方法。韭菜中存在大量含硫辛辣物质成分^[13],会对目标峰的检测造成干扰。如果实验室采用该标准检测韭菜,在样品被搅碎制备过程中,韭菜中的活性酶会使硫化物释放,这些硫化物与有机磷类农药性质相似,且不易除去,GC-FPD 分析会产生很大的干扰,影响定性与定量的准确性^[14-17]。有效去除挥发性含硫化物是 GC-FPD 测定葱、韭菜、蒜类蔬菜样品中有机磷农药残留的关键^[18-19]。一般常用微波消解消除这类干扰,但待测物

的回收率受样品数量、状态、微波消解的功率及时间等因素影响较大,这种去除方法还不成熟与完善^[20-22]。

为克服以上方法的缺陷与不足,本研究借鉴了潘玉香等^[19]的样品酸处理方法,但磷酸处理样品会引入磷元素,对有机磷农药检测结果造成干扰,故本研究采用乙酸处理样品与中高火微波短时间处理相结合,让韭菜中的活性酶尽可能短时间失活,达到消除韭菜基质对有机磷农药残留检测的干扰,以期为存在含硫化物的蔬菜基质的有机磷农药残留的检测提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

7890B-气相色谱仪配有火焰光度检测器(FPD 磷滤光片)、DB-17MS 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)[安捷伦科技(中国)有限公司]; IKA-T25 型高速台式离心机(德国 IAK 公司); M1-L213B 微波炉(输出功率 700 W, 广东美的厨房电器制造有限公司); N-EVAP-24 氮吹仪(美国 Organomation 公司)。

乙腈、丙酮(色谱级, 天津科密欧化学试剂有限公司); 乙酸、氯化钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 有机磷农药标准品: 甲胺磷(methamidophos)、甲拌磷(phorate)、氧乐果(omethoate)、甲基对硫磷(parathion-methyl)、毒死蜱(chlorpyrifos)、对硫磷(parathion)、甲拌磷亚砷(phoratesulfoxide)、甲拌磷砷(phorate sulfone)、水胺硫磷(isocarbophos)、三唑磷(triazophos)(1000 mg/L, 农业部环境保护科研监测所)。

韭菜: 由济宁市农业科学研究院蔬菜所提供的无任何有机磷农药的空白韭菜。

1.2 试剂配制

10%乙酸: 取 100 mL 乙酸与 900 mL 二级水混合。

分别吸取 0.1 mL 质量浓度为 1000 mg/L 甲胺磷、甲拌磷、氧乐果、甲基对硫磷、毒死蜱、对硫磷、甲拌磷亚砷、甲拌磷砷、水胺硫磷、三唑磷标准溶液于 10 mL 容量瓶中, 加入丙酮定容至刻度线, 得到质量浓度为 10 mg/L 的标准储备液。临用前稀释为 0.10 mg/L 混合标准工作液, 外标法定量分析。

1.3 实验方法

1.3.1 试样制备

(1)未经处理韭菜试样制备

韭菜取整株, 将其切碎, 充分混匀, 用四分法取样或

直接放入组织捣碎机中捣碎成匀浆, 放入聚乙烯瓶中。

(2)经乙酸-微波处理韭菜试样制备

韭菜取整株, 将其切 2~3 cm 的段, 分别准确称取约 200 g 样品, 加入 100 mL 10 %乙酸溶液, 放入微波炉中, 设置中高火位, 进行 10、20、30、40、50、60 s 处理, 取出冷却后, 搅碎、混合, 制备成均匀样品, 分别放入聚乙烯瓶中。

(3)经乙酸-微波处理的有机磷农药加标韭菜试样制备

韭菜取整株, 将其切 2~3 cm 的段, 分别在 200 g 样品中添加 0.08 mg/kg 水平有机磷农药标准溶液, 加入 100 mL 10 %乙酸溶液, 放入微波炉中, 设置中高火位, 进行 50、60 s 处理, 取出冷却后, 搅碎、混合, 制备成均匀样品, 分别放入聚乙烯瓶中。

1.3.2 分析步骤

称取 20 g (精确到 0.01 g)试样于烧杯中, 加入 40 mL 乙腈, 用高速匀浆机 15000 r/min 匀浆 2 min, 提取液过滤至装有 6 g 氯化钠的具塞量筒中, 盖上塞子, 剧烈振荡 1 min, 在室温下静置 30 min。准确吸取 10 mL 上清液于烧杯中, 80 °C 水浴中氮吹蒸发近干, 加入 2 mL 丙酮溶解残余物, 盖上铝箔, 备用。

将上述备用液完全转移至 5.0 mL 容量瓶中, 再用约 3 mL 丙酮分 3 次冲洗烧杯, 并转移至容量瓶, 最后定容至刻度线, 涡旋混匀, 用微孔滤膜过滤, 待测。

1.4 气相色谱条件

进样口温度 230 °C; 火焰光度检测器温度 250 °C; 恒流模式, 柱流量 5.0 mL/min; 进样体积 1 μL, 不分流进样。柱温程序: 初始温度 100 °C, 保持 2.0 min, 以 8 °C/min 速率升至 240 °C, 保持 5.0 min。

2 结果与分析

2.1 未经处理的韭菜基质与有机磷农药干扰分析

采用 1.3.1(1)样品进行检测分析, 将得到的气相色谱图(图 1)的本底峰数量、峰面积、峰高进行统计, 前 3 min 内本底峰为溶剂峰, 不进行统计, 得到统计结果(表 1)。依据有机磷农药标准样品的气相色谱图(图 2)对测定结果(表 2)进行计算分析。

从图 1 的气相色谱图中可见, 前 4 min 韭菜本底峰出现的频率明显偏高, 峰宽明显偏宽及峰高明显高于其他时间段。不排除部分峰没有完全分开的情况, 由图 2 可以看出所研究的有机磷农药的保留时间均在其之后, 故对有机磷的检测不受影响。

表 1 的统计结果显示可能有 11 个韭菜本底峰对韭菜中有机磷农药残留检测形成干扰, 而从表 1 中的韭菜本底峰与表 2 中的农药标准样品峰两者的保留时间进行比较发现, 韭菜本底峰保留时间 (retention time, Rt) 为 12.145 min 与甲拌磷峰的分度 $R=1.48$, 说明两峰没有完全分离, 有部分重叠, 造成韭菜本底峰 Rt 为 12.145 min 对甲拌磷干扰; 韭菜本底峰 Rt 为 15.972 min 与毒死蜱峰的分度 $R=1.31$, 说明两峰没有完全分离, 有部分重叠, 造成韭菜本底峰 Rt 为 15.972 min 对毒死蜱干扰; 韭菜本底峰 Rt 为 17.190 min 与甲拌磷砒峰的分度 $R=0.21$, 说明两峰没有完全分离, 有大部分重叠, 造成韭菜本底峰 Rt 为 17.190 min 对甲拌磷砒干扰。且从峰面积和峰高比较分析, 对浓度为 0.1 mg/L 的农药残留测定结果干扰显著, 特别是 Rt 为 15.972 min 的韭菜本底峰基本将浓度为 0.1 mg/L 毒死蜱的峰掩盖掉了。

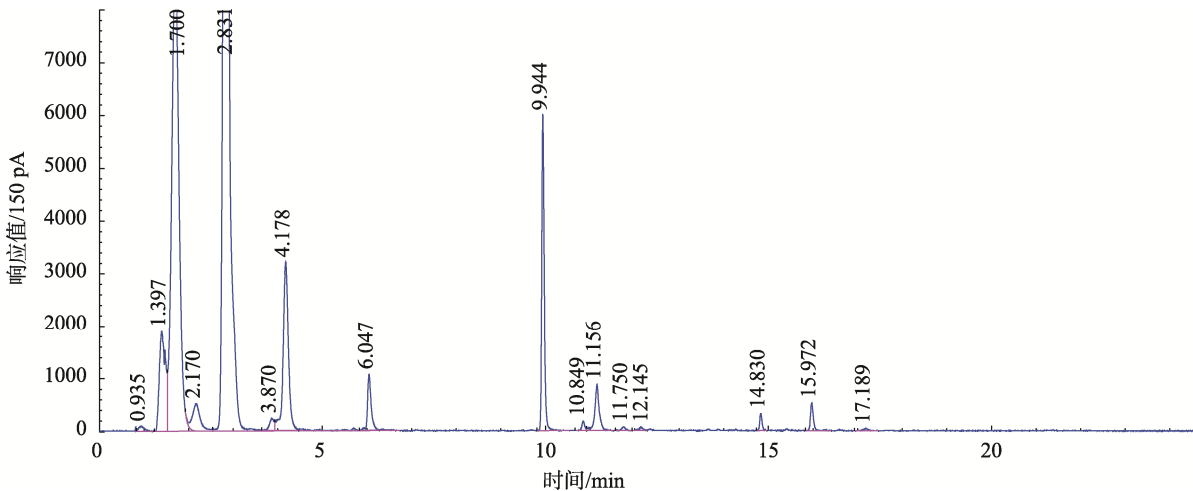


图 1 未经处理韭菜本底的气相色谱图
Fig.1 Chromatogram of blank leek without treatment

表 1 韭菜本底峰的参数统计
Table 1 Parameter statistics of leek background peak

序号	保留时间/min	峰面积/(150 pA)	峰高/(150 pA)	峰宽/min
1	3.870	1596.9	219.7	0.1048
2	4.178	26152.8	3188.8	0.1237
3	6.047	6137.6	1055.8	0.0873
4	9.944	23447.0	5924.8	0.0622
5	10.849	879.1	181.9	0.0724
6	11.156	6151.9	868.9	0.1026
7	11.750	565.5	72.5	0.1111
8	12.145	851.6	106.4	0.1529
9	14.831	1255.1	321.6	0.0615
10	15.972	2397.2	516.0	0.1202
11	17.189	682.5	83.4	0.1227

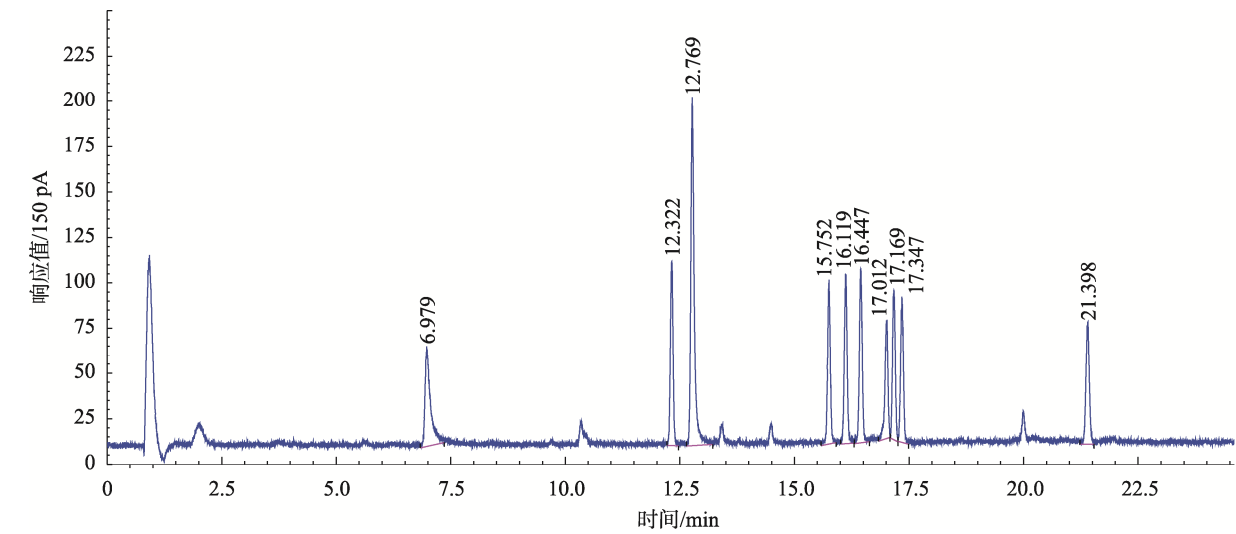


图 2 有机磷农药标准样品的气相色谱图(0.10 mg/L)
Fig.2 Chromatogram of standard samples of organophosphorus pesticides (0.10 mg/L)

表 2 有机磷农药标准样品色谱峰参数统计
Table 2 Parameter statistics of chromatographic peak of standard samples of organophosphorus pesticides

序号	有机磷农药	保留时间/min	峰面积/(150 Pa)	峰高/(150 pA)	浓度/(mg/L)	峰宽/min
1	甲胺磷	6.979	456.7	53.6	0.10	0.1194
2	甲拌磷	12.322	423.9	101.3	0.10	0.0848
3	氧乐果	12.769	1010.2	191.4	0.20	0.0779
4	甲基对硫磷	15.752	385.3	89.2	0.10	0.0664
5	毒死蜱	16.119	408.2	93.3	0.10	0.0821
6	对硫磷	16.447	428.0	94.7	0.10	0.0727
7	甲拌磷亚砷	17.012	306.1	64.3	0.20	0.0755
8	甲拌磷砷	17.169	357.5	81.9	0.10	0.0677
9	水胺硫磷	17.347	349.3	78.7	0.10	0.0698
10	三唑磷	21.398	353.4	65.6	0.10	0.0789

2.2 不同乙酸-微波处理对消除基质干扰峰分析

采用 1.3.1(2)样品进行检测分析, 并对获得的 6 种处理后的韭菜基质色谱图进行分析, 统计 Rt 为 12.145、16.119、17.169 min 的本底峰的峰面积、峰高, 并对统计结果(表 3)进行数据分析。

由表 3 可知, 峰面积趋势和峰高趋势呈正相关, 即在不同的乙酸-微波处理时间下, 韭菜的本底峰(Rt=12.145、16.119、17.169 min)的峰面积及峰高随处理时间的延长呈下降趋势, 当处理时间达到 40 s 时, 除 Rt 为 16.119 min 的本底峰能检测到外, 其他 2 种本底峰未能检测到; 当处理时间达到 50 s 以上时, 3 种本底干扰峰都未检测到。证明乙酸-微波处理对消除韭菜本底对有机磷农药残留检测干扰是有效的。这一点与巫立健等^[20]的研究结论一致, 但本研究消除本底干扰更彻底。

2.3 乙酸-微波处理 50 s 对韭菜本底的影响

对乙酸-微波处理 50 s 韭菜本底峰色谱图(图 3)进行统计, 得到 3 min 后的本底峰数量、峰面积、峰高统计结果(表 4)。

图 3 与图 1 相比较可以明显看到, 除 Rt 为 12.145、16.119、17.169 min 的韭菜本底峰完全消失外, 韭菜本底峰的数量明显减少, 峰高明显降低。从表 4 的统计显示, 中高火微波处理 50 s 后, 韭菜本底峰从表 1 统计的 11 个减少为 4 个, Rt 为 3.862 min 的峰面积减少 91%, 峰高减少 93%, Rt 为 4.153 min 的峰面积减少 88%, 峰高减少 87%, Rt 为 9.978 min 的峰面积减少 99%, 峰高减少 99%, Rt 为 14.839 min 的峰面积减少 96%, 峰高减少 97%。这说明在中高火微波到达 50 s 以上时, 韭菜的本底峰减少明显, 对消除有机磷农药残留检测干扰有明显效果。

表 3 不同微波处理时间的韭菜本底峰参数统计(n=6)
Table 3 Parameter statistics of leek background peak with different microwave treatment time (n=6)

参数	保留时间/min	中高火微波处理时间/s					
		10	20	30	40	50	60
峰面积/(150 Pa)	12.145	825.3	710.1	250.7	0	0	0
	16.119	2234.5	2053.9	1432.5	326.6	0	0
	17.169	659.1	532.4	139.8	0	0	0
峰高/(150 pA)	12.145	106.4	88.7	25.3	0	0	0
	16.119	503.3	470.6	318.4	87.7	0	0
	17.169	80.7	66.2	19.7	0	0	0

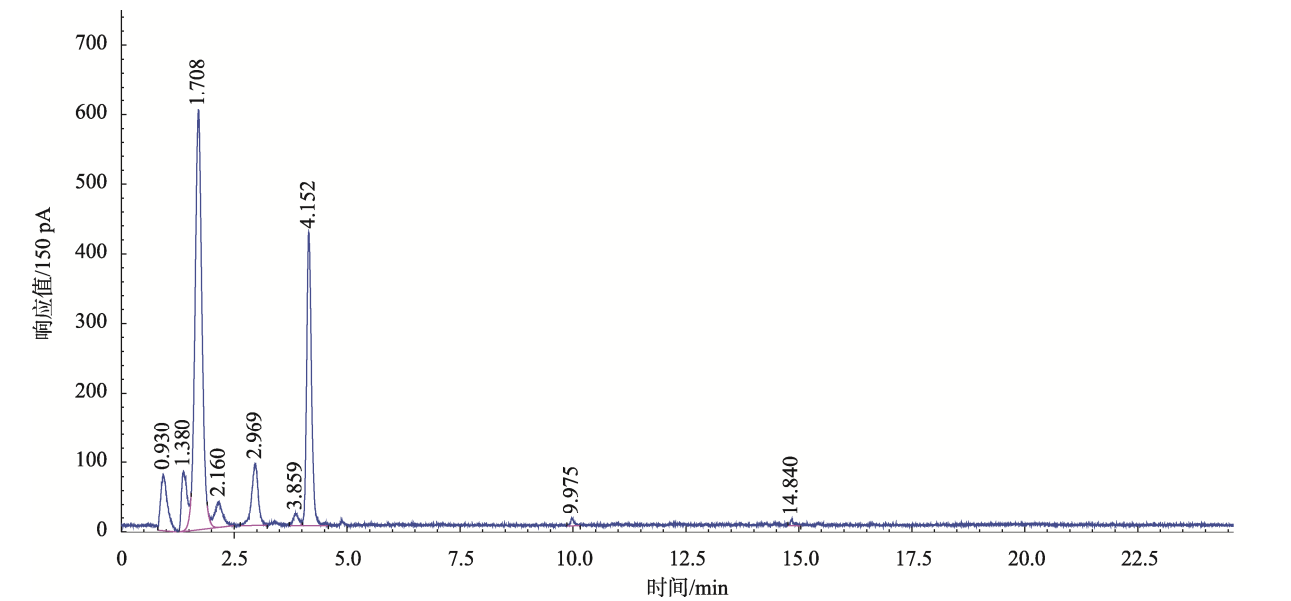


图 3 乙酸-中高火微波处理 50 s 韭菜本底气相色谱图
Fig.3 Chromatogram of leek treated with acetic acid-and medium-high microwave for 50 s

表 4 乙酸-中高火微波处理 50 s 韭菜本底峰的参数统计(n=6)
Table 4 Parametric statistics background peaks of leek treated by acetic acid and medium microwave for 50 s (n=6)

序号	保留时间 /min	峰面积 /(150 pA)	峰高 /(150 pA)	峰宽 /min
1	3.859	144.3	16.4	0.1264
2	4.152	3103.3	418.5	0.1145
3	9.975	69.6	10.4	0.0622
4	14.840	46.4	7.9	0.0842

2.4 乙酸-微波处理对有机磷农药检测结果准确性的影响

为验证样品乙酸-微波处理是否对有机磷农药残留检测结果准确性造成影响,采用有机磷农药加标回收率及其相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)进行评估。由于乙酸-微波处理 50、60 s 对消除甲拌磷、毒死蜱、甲拌磷砒的韭菜基质干扰效果都十分明显,故采用这 2 种处理方式的样品进行农药加标回收率实验。

采用 1.3.1(2)样品,做 6 次平行实验,计算平均加标回收率及其相对标准偏差(表 5)。

表 5 不同处理有机磷农药加标回收率及相对标准偏差(n=6)
Table 5 Recoveries and RSDs of organophosphorus pesticides with different treatments (n=6)

有机磷农药	处理 50 s		处理 60 s	
	平均回收率 /%	RSD/%	平均回收率 /%	RSD/%
甲胺磷	79.2	10.7	56.9	17.5
甲拌磷	88.5	9.8	78.1	10.2
氧乐果	86.1	13.5	63.2	18.4
甲基对硫磷	91.3	7.6	92.3	7.9
毒死蜱	93.1	8.9	91.5	9.1
对硫磷	94.9	7.2	93.8	8.6
甲拌磷亚砒	88.4	12.9	87.6	14.3
甲拌磷砒	89.5	10.4	84.7	12.6
水胺硫磷	105.9	9.3	101.5	9.9
三唑磷	95.3	8.1	90.2	9.1

由表 5 可知,在当前有机磷农药添加水平,微波处理时间 50 s 时,各有机磷农药的加标回收率为 79.2%~105.9%,相对标准偏差为 7.2%~13.5%,符合回收率在 60%~120%范围内, RSD≤15%的要求^[16]。微波处理 60 s 的甲胺磷加标回收率及 RSD 均不符合规定,其他农药加标回收率及 RSD 均符合规定。2 种处理方式对甲拌磷、甲基对硫磷、

毒死蜱、对硫磷、甲拌磷亚砒、甲拌磷砒、水胺硫磷、三唑磷的加标回收率及 RSD 影响不大,但对甲胺磷、氧乐果影响明显,微波处理 50 s 的回收率明显高于微波处理 60 s。王建华等^[19]研究发现微波处理 60 s 后,峰响应开始降低,这与本研究结果基本一致,不同的是本研究在微波处理 60 s 时,甲胺磷、甲拌磷、氧乐果检测响应值数据就已经开始降低,导致这 3 种农药加标回收率降低,这可能与本研究采用中高火微波处理有关。这也说明虽然微波处理时间越长,消除韭菜基质对有机磷农药残留检测的干扰效果越明显,但并不意味微波处理时间越长,获得的检测数据最佳,而是需要有一个最佳的微波处理条件。

3 结论与讨论

本研究利用 10%乙酸和 50 s 中高火微波处理,可有效消除韭菜基质对有机磷农药残留检测干扰,完全消除了 Rt 为 12.145、16.119、17.169 min 的韭菜本底峰对甲拌磷、毒死蜱、甲拌磷砒色谱峰的干扰,从而有效地提高了韭菜中有机磷农药残留检测结果的准确性。

韭菜含甲基-2-丙烯基二硫醚、二甲基二硫醚和 3-甲硫基丙醛等挥发性有机硫化物^[9],对部分有机磷农药残留检测干扰明显。巫立健^[20]研究发现,未经微波处理的含硫蔬菜样品色谱图在敌敌畏、甲胺磷、氧乐果、乐果、毒死蜱、水胺硫磷出峰时间附近存在背景干扰,对目标物检测带来干扰,经过微波处理可除去大部分干扰物,但当处理时间达到 45 s 以后,处理对去除杂质无明显作用。而本研究采用 10%乙酸与中高强度的微波处理相结合的方法,可以使韭菜中活性酶快速失活,可有效去除干扰物质。目前该方法鲜有报道。

虽然本研究测定的有机磷农药品种只有 10 种,但利用本研究方法处理韭菜样品后,韭菜本底峰从 11 个减少到 4 个(Rt=3.859、4.152、9.975、14.840 min)。理论上,只要有有机磷农药标准样品峰与这 4 个本底峰的分离度 $R>1.5$,已然说明两峰完全分离,即完全消除韭菜基质对该有机磷农药残留检测干扰,从而有效提高韭菜中有机磷农药残留检测结果的准确性,但此方法仍需要在其他有机磷农药上进行验证。

到目前,大多数研究只停留在采用酸或微波处理含硫蔬菜以消除硫化物对部分农药残留检测的干扰。本研究从色谱峰分离度的角度能科学准确地判断杂峰是否干扰农药残留的检测。本研究方法不仅能够满足国内法规标准对韭菜中有机磷农药最高允许残留量检测要求,而且样品处理操作简单易行,可以快速准确的消解干扰物质、有效地检测出韭菜中有机磷农残的含量,还可以推广应用到青葱、洋葱、大蒜、蒜苔等含硫蔬菜的有机磷农药的检测中,为消除含硫蔬菜对农药残留检测的影响提供了新的思路。

参考文献

- [1] 王洁莲, 秦潮, 刘巍. 山西省韭菜农残超标原因及治理对策[J]. 农业工程, 2018, 8(9): 71–76.
WANG JL, QIN C, LIU W. Causes of excessive pesticide residues in leeks in Shanxi province and countermeasures for their management [J]. Agric Eng, 2018, 8(9): 71–76.
- [2] 王茜, 廖婵娟, 贺蕾, 等. 基于事故树法的韭菜农药残留安全性评价[J]. 农产品质量与安全, 2019, (4): 82–86.
WANG Q, LIAO CJ, HE L, *et al.* Safety evaluation of pesticide residues in leeks based on the accident tree method [J]. Qual Saf Agro-Prod, 2019, (4): 82–86.
- [3] 罗欣阳, 郑悦珊, 熊含鸿, 等. QuEChERS 结合气相色谱-质谱联用法检测蔬菜中 10 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(16): 5461–5469.
LUO XY, ZHENG YS, XIONG HH, *et al.* Determination of 10 kinds of pesticides residues in vegetables by QuEChERS coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(16): 5461–5469.
- [4] 杨坤, 龙姜柳, 周曦曦, 等. 改良 QuEChERS/气相色谱法测定蔬菜中 35 种有机磷农药的残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(5): 1311–1317.
YANG K, LONG JL, ZHOU XX, *et al.* Determination of 35 kinds of organophosphorous pesticide residues in vegetables by modified QuEChERS/gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(5): 1311–1317.
- [5] 王海凤, 王俊斌, 刘海学, 等. 气质联用法同时测定果蔬中多种有机磷农药残留[J]. 食品与机械, 2013, (1): 92–94.
WANG HF, WANG JB, LIU HX, *et al.* Determination of multiple organophosphorus pesticide residues simultaneously in fruit and vegetable by gas chromatography mass spectrometry [J]. Food Mach, 2013, (1): 92–94.
- [6] 皇甫超, 蓝善安. 气相色谱法(GC-FPD)在检测蔬菜中 10 种有机磷农药的应用[J]. 食品安全导刊, 2020, (36): 133–134.
HANGFU C, LANG SA. Application of gas chromatography (GC-FPD) for the determination of 10 organophosphorus pesticides in vegetables [J]. Chin Food Saf Magaz, 2020, (36): 133–134.
- [7] 张晶, 蔡增轩, 张京顺, 等. 气相色谱-火焰光度检测器法检测果蔬样品中 3 种二硫代氨基甲酸酯类农药残留[J]. 中国食品卫生杂志, 2019, 31(2): 132–136.
ZHANG J, CAI ZX, ZHANG JS, *et al.* Determination of three dithiocarbamate pesticides residues in fruit and vegetable samples by gas chromatography-flame photometric detector [J]. Chin J Food Hyg, 2019, 31(2): 132–136.
- [8] PARK JH, MAMUN MI, EIATY AM, *et al.* Development and validation of a multi-residue method for determination of 37 pesticides in soil using GC-NPD [J]. Bio Chrom, 2011, 25(9): 1003–1009.
- [9] 司露露, 梁杨琳, 吕春秋, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法和高效液相色谱-串联质谱法快速检测蔬菜中 267 种香港法规中的农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(1): 122–136.
SI LL, LIANG YL, LV CQ, *et al.* Rapid determination of 267 kinds of Hong Kong regulatory pesticide residues in vegetables by QuEChERS combined with gas chromatography tandem mass spectrometry and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(1): 122–136.
- [10] 吴成, 许志强, 张晓丽, 等. 蔬菜有机磷农药多残留检测中的样品基质干扰及检测方法的适宜性[J]. 农业工程学报, 2007, 23(9): 208–212.
WU C, XU ZQ, ZHANG XL, *et al.* Matrix interference and suitability evaluation with multi-residue analysis of organophosphorus pesticides in vegetables [J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2007, 23(9): 208–212.
- [11] 李新梅. 气相色谱法测定蔬菜中有机磷农药残留的基质效应研究[J]. 安徽农学通报, 2021, 27(2): 128–130.
LI XM. Matrix effects on determination of organophosphorus pesticide residues in vegetables by gas chromatography [J]. Anhui Agric Sci Bull, 2021, 27(2): 128–130.
- [12] 杨雅雅, 周颖雪. 食品中有机磷农药残留检测的前处理方法[J]. 现代食品, 2019, (13): 138–140.
YANG YY, ZHOU YX. Pretreatment of organophosphorus pesticide residues in food [J]. Mod Food, 2019, (13): 138–140.
- [13] 吴莉, 李蕾. 非叶精油的分析和微胶囊化[J]. 武汉化工学院学报, 2005, (5): 3–4, 10.
WU L, LI L. Analysis and microencapsulation of the essential oil from the leaves of *Allium Tuberosum* Rottler [J]. J Wuhan Inst Technol, 2005, (5): 3–4, 10.
- [14] 黄晓敏, 陈月星. 气相色谱法同时测定蔬菜中 30 种有机磷农药的残留量[J]. 广东化工, 2020, 47(12): 193–196.
HUANG XM, CHEN YX. Simultaneous determination of 30 kinds of organophosphorus pesticide residues in vegetables by gas chromatography [J]. Guangdong Chem Ind, 2020, 47(12): 193–196.
- [15] 雷云, 吴珊月, 刘文菁, 等. SPME-GC-ECD 法测定含硫蔬菜中的有机氯农药[J]. 化学研究与应用, 2018, 30(9): 1560–1565.
LEI Y, WU SY, LIU WJ, *et al.* Determination of organochlorine pesticides in sulfur-containing vegetables by SPME-GC-ECD [J]. Chem Res Appl, 2018, 30(9): 1560–1565.
- [16] 朱曼洁. 气相色谱三重四级杆质谱 TSQQuantumXLS 用于韭菜及菠菜基质中甲胺磷、氧化乐果、溴氰菊酯和甲氧菊酯 4 种农残的分析[J]. 中国食品, 2014, (5): 58–59.
ZHU MJ. Gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry TSQ Quantum XLS for the analysis of four pesticide residues in leek and spinach matrices: Methamidophos, oxamyl, deltamethrin and methothrin [J]. China Food, 2014, (5): 58–59.
- [17] 周华, 汪允刚, 边天斌. 磷酸处理-气相色谱法测定韭菜中有机磷农药[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, (3): 649–650.
ZHOU H, WANG YG, BIAN TB. Determination of organophosphorus pesticides in leeks by phosphoric acid treatment and gas chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2012, (3): 649–650.
- [18] 王树奇. 蔬菜中有机磷类农药多残留分析方法的建立[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2018.
WANG SQ. Establishment of multi-residue analysis method for organophosphorus pesticides in vegetables [D]. Harbin: Heilongjiang University, 2018.
- [19] 潘玉香, 董静, 朱莉萍, 等. 磷酸处理-气相色谱法测定含硫蔬菜中的

- 多种有机氯及拟除虫菊酯类农药残留[J]. 分析科学学报, 2007, 23(5): 575–578.
- PAN YX, DONG J, ZHU LP, *et al.* Determination of organochlorines and pyrethroid pesticide residues in the sulphur-containing vegetables using a phosphoric acid treatment-GC method [J]. J Anal Sci, 2007, 23(5): 575–578.
- [20] 巫立健. 微波辅助净化-气相色谱法测定含硫蔬菜中有机磷农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(2): 607–613.
- WU LJ. Determination of organophosphorus pesticide residues in sulfur-containing vegetables by gas chromatography with microwave-assisted clean-up treatment [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(2): 607–613.
- [21] 王建华, 张艺兵, 汤志旭, 等. 微波处理-气相色谱法测定含硫蔬菜中的多类农药残留[J]. 分析测试学报, 2005, (1): 100–102.
- WANG JH, ZHANG YB, TANG ZX, *et al.* Determination of pesticide residues in sulfur-containing vegetables using a microwave-assisted treatment and gas chromatographic method [J]. J Instrum Anal, 2005, 24(1): 100–102.
- [22] 于洪, 许秀艳, 许人骥, 等. 微波萃取-气相色谱/串联质谱测定贝中有磷农药[J]. 中国测试, 2018, 44(4): 64–68.
- YU H, XU XY, XU RJ, *et al.* Determination of organophosphorus pesticides in shellfish by microwave extraction coupled with gas chromatography/tandem mass spectrometry [J]. China Meas Test, 2018, 44(4): 64–68.

(责任编辑: 郑 丽 于梦娇)

作者简介



刘少典, 高级农艺师, 主要研究方向
为食品安全检测。
E-mail: liushaodian72@126.com