

改进的 QuEChERS方法配合 GPC-GC-MS 在线联用系统测定 果蔬中 31种农药残留

李琰, 蔡跃, 杨胜琴, 褚红霞, 仓书华, 黄向荣, 计文芳

(上海市闵行区疾病预防控制中心, 上海 201101)

[摘要] 目的: 建立果蔬中 31种农药残留的快速分析方法。方法: 采用改进的 QuEChERS前处理方法和 GPC-GC-MS 在线联用系统, 快速测定果蔬中有机磷、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯、有机氯等共 31种农药的残留量。结果: 31种农药分离效果较好; 方法检出限 ($S/N \geq 3$) 为 $0.01 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 0.83 \mu\text{g}/\text{kg}$ 平均回收率为 72% ~ 110%; 相对标准偏差为 1.6% ~ 10%。结论: 该方法具有灵敏度高、精密度好、准确度高、操作便捷、分析周期短的优点, 可以满足同时测定蔬菜水果中多种农药残留的检测要求。

[关键词] QuEChERS; 凝胶渗透色谱; 气相色谱-质谱法; 农药残留; 果蔬

[中图分类号] O657 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1004-8685(2011)02-0277-04

Determination of 31 pesticide residues in fruits and vegetables using a on-line GPC-GC-MS system combined with modified QuEChERS

LI Yan, CAI Yue, YANG Sheng-qin, XU Hong-xia, CANG Shu-hua, HUANG Xiang-rong, JI Wen-fang

(Minhang Center for Disease Control and Prevention, Shanghai 201101, China)

[Abstract] **Objective** To establish a method for determination of 31 pesticide residues in fruits and vegetables. **Methods** Modified QuEChERS pretreatment method and a on-line GPC-GC-MS system were used for the rapid determination of 31 pesticide residues including organophosphorus, organochlorine, carbamate and pyrethroid etc. **Results** The 31 pesticides were well separated and the detection limits of the method were $0.01 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 0.83 \mu\text{g}/\text{kg}$ the recoveries were 72% ~ 110% and the relative standard deviations were 1.6% ~ 10%. **Conclusion:** The good sensitivity, precision, accuracy, simple operation and short analytical period of this method could satisfy the requirement of simultaneous determination of various pesticide residues.

[Key words] QuEChERS; Gel permeation chromatography; Gas chromatography-mass spectrometry; Pesticide residues; Fruits and vegetables

当前, 无论是发达国家还是发展中国家都把如何准确快速全面地进行农残检测工作作为研究重点。^[1] 常规的离线 GPC^[2] (凝胶渗透色谱) 净化方法存在速度慢、大量使用有机溶剂、操作繁琐和无法实现自动连续分析等问题, 本实验室的 GPC-GC-MS 在线联用系统可以有效克服上述离线 GPC 净化方法的缺点, 从而实现农残检测的自动化、快速、高稳定性; 并且该联用系统的 GC/MS 配置有 PTV 进样口, 可以实现大体积进样, 从而提高方法的灵敏度, 利于微量农残的检测。另外, 样品提取和净化采用改进的 QuEChERS^[3] 前处理方法, 具有快速、简单、廉价、高效、耐用、安全的特点。本文利用上述两种方法相结合的方式高效、快速、准确地完成农残分析。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

GPC-GC-MS(QP2010)凝胶渗透色谱-气质联用在线

连接系统(日本岛津公司); 凝胶色谱柱: Shodex CLNpak EV-200AC 150×2 mm id (日本岛津公司); DB-5ms 毛细管柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm, 美国安捷伦公司); 惰性毛细管 (5m×0.53 mm, 美国安捷伦公司, 此柱为内壁无任何涂层的空柱, 不涉及膜厚, 只涉及长度和直径, 与分离柱以两通相连使用, 故无型号); 万分之一天平(瑞士 Mettler 公司); 食品粉碎机(飞利浦); 漩涡混合器(上海医科大学仪器厂制造); 离心机(上海安亭科学仪器厂); 50 ml 聚乙烯离心管。

乙腈、丙酮、环己烷均为液相色谱纯级, 购自美国 Tedia 公司; 无水硫酸镁、氯化钠、醋酸钠均购自国药集团化学试剂有限公司(用前在 500℃ 马弗炉内烘 5 h 取出装瓶, 储于干燥器中, 冷却后备用); 乙酸(太仓市周氏化学品有限公司); PSA 吸附剂(美国安捷伦公司); GCB 吸附剂(美国色谱科公司); C₁₈ 吸附剂(美国安捷伦公司);

农药标准品: 敌敌畏、甲胺磷、乙酰甲胺磷、速灭威、异丙威、仲丁威、氧化乐果、甲拌磷、久效磷、乐果、克百威、二嗪农、抗蚜威、甲基对硫磷、七氯、杀螟硫磷、马拉硫磷、毒死蜱、对硫磷、三唑酮、水胺硫磷、水胺硫磷、三唑磷、联苯菊酯、甲氰菊酯、功夫菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯, 以上农药标准品浓度均为 100 μg/ml 购自农业部环境

【基金项目】上海市闵行区科委自然科学基金课题(2009MHZ059)

【作者简介】李琰(1983-), 女, 本科, 检验师, 主要从事环境卫生和食品卫生检验研究。

保护科研监测所。

1.2 仪器测试条件

1.2.1 GPC条件 凝胶色谱柱: Shodex CLNpak EV-200AC 150×2 mm i d; 柱箱温度: 40℃; 流动相: 丙酮/环己烷(3/7); 柱流量: 0.1 ml/min; 进样量: 20 μl

1.2.2 GC-MS条件 色谱条件 进样口: PTV进样口, 不分流模式, 温度: 120℃保持 4.5 min以 100℃/min升至 250℃保持 29.2 min; 柱温: 82℃保持 5 min以 8℃/min升至 280℃保持 5.25 min; 载气: 氦气; 载气压力: 180 kPa保持 5 min以 -50 kPa/min降至 120 kPa保持 28.8 min

质谱条件 接口温度: 280℃; 离子源温度: 200℃; 四级杆温度: 150℃; 离子化方式: EI电子能量: 70 eV; 溶剂延迟时间: 10.5 min; 结束时间: 35.0 min; 质谱检测方式: 选择离子监测(SM)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准系列的配制 分别准确吸取 31种农药标准品各 1.0 ml于 100 ml容量瓶中, 再凝胶色谱流动相丙酮/环己烷(3/7)溶液定容至刻度, 配制成含量为 1000 μg/L农药混合标准储备液。用微量进样器分别吸取 1 μl、2 μl、5 μl、10 μl、20 μl、50 μl、100 μl混标储备液, 用丙酮/环己烷(3/7)稀释至 1 ml配制浓度为 1 μg/L、2 μg/L、5 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、50 μg/L、100 μg/L的标准系列。以浓度(x)对峰面积(y)绘制标准曲线。

1.3.2 样品提取 取不少于 1 kg蔬菜、水果的可食部分, 采用对角线分割法, 取对角部分放入食品粉碎机粉碎。称取 10.0 g已粉碎混匀试样置于 50 ml离心管中, 加入 1 g醋酸钠后准确加入 10.0 ml含 1% 乙酸的乙腈溶液, 混匀后加入 1 g氯化钠后封盖漩涡混合 30 s后加入 4 g的无水硫酸镁, 封盖并用手剧烈振荡 1 min于 4000 rpm离心 5 min, 离心上清液为乙腈提取物。

1.3.3 样品净化 取 1 ml乙腈提取物转移到已加有 50 mg PSA 吸附剂、50 mg C₁₈吸附剂、10 mg GCB 吸附剂、150 mg无水硫酸镁的 1.5 mlEpendof管中, 漩涡混匀 30 s于 13000 rpm离心 2 min取一定量上清液至样品瓶中, 待上机分析。

2 结果与讨论

2.1 前处理方法的选择

2.1.1 提取方法的选择与改进 与传统的提取方法相比, QuEChERS方法具有快速、简单、廉价、高效、耐用、安全的特点, 特别在操作步骤少、对于复杂样品净化上表现突出。因此, 选用 QuEChERS方法进行提取。此次实验所涉及的农药种类较多, 极性差异较大, 耐酸碱性质也不同。所以采用含 1% 乙酸的乙腈与在试样中加入的一定量乙酸钠构成缓冲体系, 以增强农药在乙腈提取液中的稳定性。注意的是, 氯化钠一定要先于硫酸镁加入萃取体系, 并且最好在加入氯化钠振荡后再加入硫酸镁。本次实验考察了氯化钠与硫酸镁的加入顺序对结果的影响, 结果表明硫酸镁与氯化钠同时加入体系会造成回收率偏低。氯化钠先加振荡, 有利于蔬果中的水与乙腈的分层; 若氯化钠与硫酸镁一同加入, 硫酸镁遇水马上结块, 可能将部分未提取的目标物也包裹其中, 不利于后续分析。

2.1.2 净化方法的选择与改进 QuEChERS方法在净化阶段只采用 PSA(伯仲胺)和硫酸镁, 对于色素含量高的果蔬(如叶菜)、含脂和蜡的蔬果(如橙子)的净化效果就不是很理想。本

实验在这两者的基础上, 又加入了一定量的 C₁₈吸附剂和 GCB 吸附剂。PSA 可以去极性有机酸、某些糖类和脂类; C₁₈ 吸附剂可以去除较多脂类和固醇类; GCB 吸附剂可以去除类胡萝卜素和叶绿素; 硫酸镁作为吸水干燥剂避免水分直接进入色谱柱。

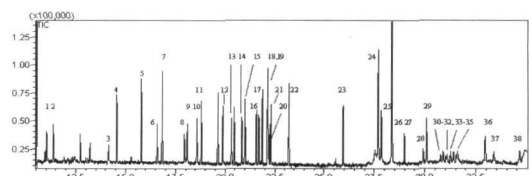
在 QuEChERS方法提取净化后, 选择在线 GPC-GC/MS 联用系统可以对样液进行进一步的净化除干扰后再进入 GC/MS 分析, 尤其是对于某些高色素的蔬菜水果, 经过改进的 QuEChERS方法处理后的样液仍然有颜色的情况。

样品经过了上述两个净化步骤, 去除了对仪器和分析结果具有负面影响的物质, 为样品分析提供良好的环境, 同时保护了仪器和色谱柱。

2.2 色谱-质谱条件的选择

2.2.1 色谱条件的选择 GPC-GC-MS 在线联用系统中的 GPC 与 GC/MS 两个装置以 2 个高压 6 通切换阀连接, 使用样品环路采集从 GPC 纯化的农药成分, 并通过装有该 GPC 柱的液相色谱泵将制备的农药成分直接导入 GC/MS 装置。另外, 该系统 GC 部分配备 PTV 进样口, 在进样口初温时, GPC 端导入的液体中溶剂被汽化排出, 随着温度的不断升高样品分子进入分析柱分离。基于该系统的上述特点, 样品的最大进样量可达 20 μl 与普通的分流/不分流进样 1 μl 相比, 灵敏度提高了 20 倍, 有利于微量农残的测定。

2.2.2 质谱条件的选择 在选定的条件下对农药混合标样进行分析, 从全扫描模式下的总离子流图(见图 1)可见, 在 1.2 条件下, 31 种农药均得到较好的分离。本实验采用选择离子监测模式采集数据, 根据每个农药全扫描得到的质谱图, 选择 3 个适合的离子作为其特征离子, 其中一个为定量离子, 另外两个为参比离子。农药保留时间和所选离子见表 1。选择定量离子除考虑选择特征性和质量数高、与柱流失碎片离子不同、对称性和重现性好的离子外^[5], 还需通过在空白样品基质中加标等手段考察所选离子是否是基质干扰离子, 有些离子的灵敏度虽然高, 但是这些离子也可能是干扰离子, 那么可以考虑选择丰度相对低, 但是不影响定量的离子。比如: 久效磷、毒死蜱的测定中若分别选用高丰度的 127、197 作为定量离子^[4], 通过苹果、苦瓜、鸡毛菜、茄子基质的加标试验了结果, 发现 127 和 197 分别在两个组分出峰位置与背景干扰连为一体, 很难分辨; 最后选择 192 和 314 作为定量离子。



1- 甲胺磷; 2- 敌敌畏; 3- 乙酰甲胺磷; 4- 速灭威; 5- 异丙威; 6- 仲丁威; 7- 氧化乐果; 8- 甲拌磷; 9- 久效磷; 10- 乐果; 11- 克百威; 12- 二嗪农; 13- 抗蚜威; 14- 甲基对硫磷; 15- 七氯; 16- 杀螟磷; 17- 马拉硫磷; 18- 毒死蜱; 19- 对硫磷; 20- 三唑酮; 21- 水胺硫磷; 22- 啶硫磷; 23- 三唑磷; 24- 联苯菊酯; 25- 甲氰菊; 26-27- 功夫菊酯-I, 功夫菊酯-II; 28-29- 氯菊酯-I, 氯菊酯-II; 30, 31, 32- 氟氯菊酯-I, 氟氯菊酯-II, 氟氯菊酯-III, IV; 33, 34- 氯菊酯-I, 氯菊酯-II, 氯菊酯-III, IV; 36, 37- 氰戊菊酯-I, 氰戊菊酯-II; 38- 溴氰菊酯。

图 1 农药混合全扫描模式下总离子流图

表 1 31种农药保留时间、定性定量离子

编号 农药名称	保留时间	定量离子	参比离子 1	参比离子 2
	(min)	(m/z)	(m/z)	(m/z)
1 甲胺磷	11.033	94	95	141
2 敌敌畏	11.375	109	145	185
3 乙酰甲胺磷	14.158	136	94	95
4 速灭威	14.558	108	165	107
5 异丙威	15.783	121	91	136
6 氧化乐果	16.575	156	110	126
7 仲丁威	16.833	121	135	150
9 久效磷	17.950	192	127	164
8 甲拌磷	18.092	260	97	121
10 乐果	18.575	125	93	229
11 克百威	18.792	164	122	131
12 二嗪农	19.633	179	137	304
13 抗蚜威	20.308	166	138	238
14 甲基对硫磷	20.822	263	109	125
15 七氯	21.000	274	272	270
16 杀螟硫磷	21.567	277	260	125
17 马拉硫磷	21.867	173	93	127
18 毒死蜱	22.117	314	197	199
19 对硫磷	22.142	291	109	137
20 三唑酮	22.200	208	181	128
21 水胺硫磷	22.300	136	121	110
22 啶硫磷	23.242	146	157	298
23 三唑磷	25.942	161	162	172
24 联苯菊酯	27.692	181	166	165
25 甲氰菊酯	27.842	265	125	181
26 功夫菊酯 - I	28.725	181	197	208
27 功夫菊酯 - II	28.983	181	197	208
28 氯菊酯 - I	29.908	183	165	163
29 氯菊酯 - II	30.083	183	165	163
30 氟氯氰菊酯 - I	30.767	206	163	226
31 氟氯氰菊酯 - II	30.900	206	163	226
32 氟氯氰菊酯 - III, IV	31.083	206	163	226
33 氯氰菊酯 - I	31.258	165	181	127
34 氯氰菊酯 - II	31.400	165	181	127
35 氯氰菊酯 - III, IV	31.608	165	181	127
36 氰戊菊酯 - I	32.950	167	125	225
37 氰戊菊酯 - II	33.375	167	125	225
38 溴氰菊酯	34.625	253	181	172

分析。其中,甲胺磷和溴氰菊酯的标准系列为 5 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、50 μg/L、100 μg/L,氟氯氰菊酯和氯氰菊酯的标准系列为 2 μg/L、5 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、50 μg/L、100 μg/L。以浓度 (x) 对峰面积 (y) 绘制标准曲线。回归方程、相关系数、检出限结果见表 2。结果表明,除溴氰菊酯回归方程的相关系数为 0.994 外,其余农药的相关系数均在 0.996~0.999 之间。各农药的检出限根据 3 倍信噪比计算得出,在 0.01 μg/kg~0.83 μg/kg。

表 2 31种农药的回归方程、相关系数、检出限、平均回收率

农药名称	回归方程	相关系数	检出限 (μg/kg)	平均回收率 (%)
甲胺磷	y= 3842.6x- 11275	0.9998	0.83	60.0%
敌敌畏	y= 6873.9x- 2914.8	0.9999	0.06	77.1%
乙酰甲胺磷	y= 4513.1x- 17386	0.9965	0.15	72.0%
速灭威	y= 15336x- 6270.0	0.9999	0.03	81.4%
异丙威	y= 17292x- 6090.1	0.9999	0.03	76.0%
氧化乐果	y= 5190.7x- 13204	0.9990	0.08	72.4%
仲丁威	y= 20345x- 7767.7	0.9999	0.01	86.9%
久效磷	y= 1336.5x- 3438.9	0.9988	0.19	72.2%
甲拌磷	y= 2106.8x- 3361.6	0.9995	0.02	107%
乐果	y= 3420.4x- 5986.1	0.9995	0.12	72.0%
克百威	y= 7312.4x- 7596.6	0.9997	0.02	74.0%
二嗪农	y= 3607.8x- 2508.4	0.9998	0.13	110%
抗蚜威	y= 9039.5x- 4176.0	0.9999	0.02	88.3%
甲基对硫磷	y= 3790.7x- 15535	0.9963	0.06	109%
七氯	y= 1719.7x- 1026.6	0.9998	0.07	104%
杀螟硫磷	y= 4303.3x- 15041	0.9981	0.06	102%
马拉硫磷	y= 4962.9x- 7067.8	0.9998	0.04	89.8%
毒死蜱	y= 2471.4x- 1806.6	0.9999	0.04	98.9%
对硫磷	y= 3293.8x- 13263	0.9974	0.05	100%
三唑酮	y= 2944.7x- 3566.2	0.9998	0.11	85.2%
水胺硫磷	y= 6010.9x- 13025	0.9991	0.13	72.0%
啶硫磷	y= 5894.7x- 6679.1	0.9998	0.04	101%
三唑磷	y= 4729.3x- 9422.3	0.9994	0.05	103%
联苯菊酯	y= 14285x+ 2849.1	0.9995	0.01	110%
甲氰菊酯	y= 1876.9x+ 1413.2	0.9991	0.13	106%
功夫菊酯	y= 2980.1x- 5042.7	0.9980	0.09	109%
氯菊酯	y= 12122x- 10018	0.9997	0.03	108%
氟氯氰菊酯	y= 1730.4x- 3238.7	0.9983	0.31	110%
氯氰菊酯	y= 2318.9x- 4126.3	0.9989	0.34	103%
氰戊菊酯	y= 3599.4x- 9334.1	0.9981	0.09	110%
溴氰菊酯	y= 1500.7x- 11874	0.9943	0.44	130%

注:功夫菊酯、氯菊酯、氰戊菊酯的峰面积以其两个异构体的峰面积之和计;氟氯氰菊酯、氯氰菊酯的峰面积以其四个异构体的峰面积之和计。

2.3 标准曲线和检出限

按 1.3.1 步骤配制浓度为 1 μg/L、2 μg/L、5 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、50 μg/L、100 μg/L 的标准系列,进样 20 μL

(下转第 283 页)

肠癌患者由于 Th1细胞的抗肿瘤活性不能有效地激活, 机体免疫功能处于抑制状态, 从而有利于肿瘤的发生及发展, 以及逃避肿瘤免疫监察等。目前, 许多研究发现在大多数肿瘤患者体内, 均表现为典型的 Th2漂移现象。如非小细胞肺癌^[5]、卵巢癌^[6]、脑胶质瘤^[7]、恶性黑色素瘤^[8]等患者体内 Th2型细胞因子占优势, 并与预后等临床病理因素相关。由此可见, 了解 Th1/Th2平衡状况对评估疾病危险性, 和已患疾病顽固程度以及预后有重要意义。

我们研究显示 IL-4与胃肠癌进展相关, 随着临床分期增加, IL-4表达水平逐渐增高。IV期患者的表达水平明显升高, 与I期- II期 II期比较差异有统计学意义 ($P < 0.01$)。另外按照胃肠癌患者不同分化程度分组与细胞因子表达水平进行分析, 结果发现胃肠癌患者低分化癌组血清中 IL-4水平要显著高于高-中分化癌组, 提示 IL-4是反映胃肠道肿瘤患者恶性程度及疾病进展的重要指标 IL-4可以促进活化 B细胞增殖、免疫球蛋白产生, 增强巨噬细胞功能, 协同 CSF刺激造血细胞。最近研究发现 IL-4上调某些上皮性肿瘤凋亡相关蛋白的表达水平, 抑制肿瘤细胞凋亡^[9,10], 在抗肿瘤免疫过程中发挥重要作用。检测胃肠道肿瘤患者血清细胞因子尤其 IL-4水平对动态观察患者免疫状态、认识肿瘤发生发展规律具有十分重要的意义, 并且可为胃肠道肿瘤的免疫治疗提供了新的靶点^[11,12]。

[参考文献]

[1] Shurin MR, Lu L, Kalinski P, et al Th1/Th2 balance in cancer transplantation and pregnancy [J]. Springer Sem in Immunopathol 1999, 21(3): 339-359
 [2] 王子良, 王颖, 彭少杰, 等. 新型液相芯片系统在食源性致病菌快速检测中的应用研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(3): 462-463.
 [3] Earley MC, Vogt RF, Jr, Shapiro HM, et al Report from a work-

shop on multiplexed microsphere assays [J]. Cytometry, 2002, 50(5): 239-242
 [4] Morgan E, Vano R, Sepulveda H, et al Cytometric bead array: a multiplexed assay platform with applications in various areas of biology [J]. Clin Immunol 2004, 110(3): 252-266
 [5] Ito N, Suzuki Y, Taniguchi Y, et al Prognostic significance of Th helper 1 and 2 and T cytotoxic 1 and 2 cells in patients with non-small cell lung cancer [J]. Anticancer Res 2005, 25(3B): 2027-2031
 [6] Kusuda T, Shigmasa K, Arino K, et al Relative expression levels of Th1 and Th2 cytokine mRNA are independent prognostic factors in patients with ovarian cancer [J]. Oncol Rep 2005, 13(6): 1153-1158
 [7] Li G, Hu YS, Li XG, et al Expression and switching of Th1/Th2 type cytokines gene in human gliomas [J]. Chin Med Sci J 2005, 20(4): 268-272
 [8] Botella-Estrada R, Escudero M, O'Connor JE, et al Cytokine production by peripheral lymphocytes in melanoma [J]. Eur Cytokine Netw, 2005, 16(1): 47-55.
 [9] Todaro M, Lombardo Y, Francipane MG, et al Apoptosis resistance in epithelial tumors is mediated by tumor-cell-derived interleukin-4 [J]. Cell Death Differ 2008, 15(4): 762-772.
 [10] Li Z, Jiang J, Wang Z, et al Endogenous interleukin-4 promotes tumor development by increasing tumor cell resistance to apoptosis [J]. Cancer Res 2008, 68(21): 8687-8694.
 [11] Sedtsov V I, Niza NA, Felle MA, et al Xenovaccinotherapy for colorectal cancer [J]. Biomed Pharmacother 2007, 61(2-3): 125-130.
 [12] Matsuda A, Fumkawa K, Takasaki H, et al Preoperative oral immune-enhancing nutritional supplementation corrects TH1/TH2 imbalance in patients undergoing elective surgery for colorectal cancer [J]. Dis Colon Rectum, 2006, 49(4): 507-516

(收稿日期: 2010-11-05)

(上接第 279页)

2.4 方法的加标回收率和精密度

抽取市售的鸡毛菜和苹果样品进行加标回收率和精密度试验, 添加水平为 10 μg/kg 和 50 μg/kg, 平行测定 6次, 回收率和精密度。结果表明, 实验所得的平均回收率均在 72% ~ 110% 之间 (见表 2), 除溴氰菊酯 (130%), 甲胺磷 (60%) 外; 相对标准偏差除溴氰菊酯 (13%) 外, 其余均在 1.6% ~ 10% 范围内, 结果令人满意。

3 小结

本文将改进的 QuEChERS 与 GPC-GC-MS 在线联用系统相结合的方法应用于蔬菜水果中 31种 5类农药的检测, 结果满意。此方法步骤简单, 可操作性强, 仪器自动化程度高, 具有检出限低、准确度高、精密度好的特点, 应用于日常检测可大大降低检测成本, 缩短分析周期。本文未涉及的其他农药化合物, 也可同样考虑使用此方法检测。另外, 值得一提的是, 氨基甲酸酯类农药通常采用液相色谱测定^[6,7], 此次实验结果表明在上述条件下, 该类农药的回收率, 精密度均令人满意。

[参考文献]

[1] 万郑凯, 何娟, 康长安, 等. 气相色谱-质谱联用在农药残留检测方面的应用进展 [J]. 分析测试技术与仪器, 2006, 12(1): 51-58
 [2] 于胜良, 杨桂朋. 凝胶渗透色谱净化-气相色谱/串联质谱分析蘑菇中 36种农药残留 [J]. 色谱, 2007, 25(4): 581-585.
 [3] Michelangeba A, Steven J Lehotay, Darinka Stanbaber et al Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "Dispersive Solid-Phase Extraction" for the determination of pesticide residues in produce [J]. AOAC Int 2003, 86(2): 412-431
 [4] 盛龙生. 色谱质谱联用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006, 64-105.
 [5] NY/T 1380-2007. 蔬菜、水果中 51种农药多残留的测定气相色谱-质谱法 [S]. 中华人民共和国农业行业标准. 北京: 中国农业出版社, 2007, (7): 7-8
 [6] 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的测定 [S]. 中华人民共和国农业行业标准. 北京: 中国农业出版社, 2008(5): 26-29.
 [7] 文君, 孙成均, 缪红, 等. 高效液相色谱法同时测定蔬菜中 5种氨基甲酸酯类农药 [J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(6): 964-965.

(收稿日期: 2010-11-23)