

★ 论著 ★

中药材中 198 种农药残留测定样品前处理平台的建立\*

王莹, 金红宇\*\* , 孙磊, 马双成\*\*

(中国食品药品检定研究院, 北京 100050)

**摘要** 目的: 建立气相色谱-质谱测定中药材中 198 种农药残留的分析方法。方法: 用丙酮进行提取, 采用凝胶渗透色谱 (GPC) 或 GPC 与固相萃取 (SPE) 结合净化的方法, 并优化了 GPC 与 SPE 方法。最终根据药用部位及基质成分对中药材进行分类, 分别采取不同的前处理方法。结果: 使用此方法对山药、黄芪、金银花、陈皮等中药材进行了考察, 回收率大多处于 70%~110% 之间, RSD 为 2.7%~13.6%, 符合痕量分析要求。结论: 此方法灵敏度高, 准确, 可靠, 为中药材中的农药多残留测定提供了一种准确实用的分析方法。

**关键词:** 农药多残留; 凝胶渗透色谱; 固相萃取; 中药材; 气相色谱-质谱联用

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793(2011)12-2199-09

Research of pretreatment platform for simultaneous determination of 198 pesticides in traditional Chinese medicine\*

WANG Ying, JIN Hong-yu\*\* , SUN Lei, MA Shuang-cheng\*\*

(National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China)

**Abstract Objective:** To establish a GC-MS method for simultaneous determination of 198 pesticides in traditional Chinese medicine. **Methods:** The samples were extracted with acetone and clean-up by gel permeation chromatography (GPC) or the combination of GPC with solid-phase extraction (SPE). The pretreatment of method was optimized. And the different clean-up methods for Chinese herbs according to the medicament portions and matrix were used. **Results:** Four Chinese herbs (including Rhizome Dioscoreae, Radix Astragali, Flos Lonicerae Japonicae and Pericarpium Citri Reticulatae) were used to evaluate the accuracy of this method. The recoveries of most pesticides were ranged from 70% to 110% with the relative standard deviations (RSD) being from 2.7% to 13.6%. **Conclusion:** This method is sensitive, accurate and is helpful for determination of multi-residual pesticides in traditional Chinese medicines.

**Key words:** multiresidual pesticides; gel permeation chromatography; solid-phase extraction; traditional Chinese medicine; gas chromatography-mass spectrometry

农药多残留分析过程中, 样品前处理过程主要包括取样、提取、净化、富集浓缩等操作, 而如何将多种农药同时充分提取, 如何有效地去除杂质, 又保持高回收率, 这在一定程度上决定了分析的成败。中药药用部位多样, 基体类型多变, 化学成分繁多, 这些特点决定了样品前处理过程尤其复杂<sup>[1]</sup>。

样品处理过程中的供试品净化技术是整个前处理技术的核心。早期的液-液萃取现在已很少使

用; 柱层析法曾经是应用最普遍的方法, 随着多残留测定技术的发展, 待测指标结构性质差异大, 已难以满足同时测定多种残留的要求, 逐渐被新方法新技术所代替。据报道<sup>[2~4]</sup>, 近年来新出现的技术方法主要有凝胶渗透色谱 (GPC)、固相萃取 (SPE)、固相微萃取 (SPME)、分子印迹合成受体 (MISR)、加速溶剂提取 (ASE)、在线高效液相萃取、自动液-液分配等。本文主要对 GPC 和 SPE(氨基柱) 方法进

\* 国家十一五“重大新药创制”课题名称“中药中有害残留物检测技术标准平台”(编号 2009ZX09306)

\*\* 通讯作者 | 金红宇 Tel: (010) 67095454; Fax: (010) 67023650; E-mail: jhyu@nicpbp.org.cn  
马双成 Tel: (010) 67095272; Fax: (010) 67095887; E-mail: masc@nicpbp.org.cn

行了研究。

GPC 以不同孔径的多孔凝胶装柱,一般采用 Bio-Beads S-X3 作为填料。根据多孔凝胶对不同大小分子的排阻效应进行分离,大分子的油脂、色素、聚合物等先被淋洗出来,农药等相对分子质量较小,后被淋洗出<sup>[5]</sup>。这种按分子大小的分离方式决定了 GPC 在理论上不存在死吸附,能反复使用。在农药多残留测定中,美国 FDA 官方方法(食品中 360 种农药多残留检测方法)、德国 DFG-S19(食品中 229 种农药多残留检测方法)中均有采用 GPC 的净化法,而在我国的农残检测方法中则应用较少。

SPE 吸附剂种类较多,包括硅胶键合 C<sub>18</sub>、氨基和石墨碳及离子交换树脂等。根据需要可单柱使用也可多柱串联使用,这些技术在中药材农残检测中的应用越来越多<sup>[6,7]</sup>。目前,日本一齐检测法、加拿大水果和蔬菜中 285 种农药多残留的测定方法中都采用了 SPE 法对样品进行净化。我国 2005 年发布的国家标准“粮谷中 405 种农药多残留测定方法 GB/T19649-2005”及“水果蔬菜中 446 种农药多残留测定方法 GB/T19648-2005”亦采用了 SPE 净化法,说明目前固相萃取方法作为基本的净化方法已被广泛采纳和应用。

本文选择了 4 种具代表性的不同基质的中药材作为研究对象,建立了 GPC 和 GPC 与 SPE 联用的净化方法,使用气质联用法(GC-MS)同时成功地测定了 198 种农药残留。与同类方法比较,本方法农药种类较全,包括有机氯、有机磷、拟除虫菊酯、氨基甲酸酯等,具有一定的代表性和全面性。SPE 方法操作简单、快速。GPC 在线净化浓缩技术自动化程度高,回收率及重复性均较好。根据样品特点 2 种方法单独使用或串联使用,均适合于对中药材中的农药多残留检测。且本文采用了添加分析保护剂的方法克服气相色谱中的基质增强效应。所谓基质增强效应是指对照品在基质存在的情况下相对于纯溶剂当中有较高响应的现象,它严重影响到检测结果的准确性。分析保护剂的作用是能保护待测物不被进样口附近活性位点吸附。本实验采用的分析保护剂为 *D*-山梨醇和 *D*-核糖酸- $\gamma$ -内酯,具体方法另文发表<sup>[8]</sup>。

## 1 仪器

气质联用仪:GCMS-QP2010(日本岛津);全自动预浓缩-凝胶净化-定量浓缩系统(德国 LCTech);半自动固相萃取装置(Dikma)。

## 2 试剂与材料

分析保护剂:*D*-山梨醇和 *D*-核糖酸- $\gamma$ -内酯(SIGMA);农药对照品购自国家标准物质研究中心和 Chem Service;丙酮、环己烷为分析纯(北京化工厂),经重蒸馏后使用;乙酸乙酯、乙腈为农残级试剂(Dikma)。

氨基固相萃取柱(500 mg  $\times$  3 mL,博纳艾杰尔科技有限公司)。山药、黄芪、金银花、陈皮饮片购于北京卫仁中药饮片有限公司,样品经中国食品药品检定研究院张继副主任药师鉴定,符合中国药典 2010 年版相关规定。

## 3 实验方法

3.1 分析保护剂的配制 配制含 10 mg  $\cdot$  mL<sup>-1</sup> *D*-核糖酸- $\gamma$ -内酯和 5 mg  $\cdot$  mL<sup>-1</sup> 的山梨醇的混合对照品溶液作为分析保护剂。

### 3.2 农药对照品溶液的配制

混合对照品储备液的配制:农药对照品用丙酮配制为 100  $\mu$ g  $\cdot$  mL<sup>-1</sup> 的单标对照液,贮存在 -35  $^{\circ}$ C 的冰箱中,再根据实验要求,用乙腈稀释并配制成含 195 种农药成分的对照品储备液(1 ~ 5  $\mu$ g  $\cdot$  mL<sup>-1</sup>)。

混合对照品工作液的配制:精密量取对照品储备液 400  $\mu$ L,再精密加入分析保护剂 100  $\mu$ L 作为混合对照品工作液。

### 3.3 样品前处理

提取:取药材,粉碎,过 3 号筛,称取细粉 10 g,置 100 mL 锥形瓶中,精密加入丙酮 100 mL,振荡 30 min,放置片刻,将上清液倒入已加入 1 g 无水硫酸钠的锥形瓶中,静置 30 min。

净化法 1(山药、黄芪):精密量取提取液 40 mL,减压浓缩至近干,加入少量环己烷-乙酸乙酯(1:1)溶解并定量稀释至 10 mL,摇匀,滤过,滤液用凝胶渗透色谱(GPC)净化。GPC 主要参数:进样 5 mL,流速为 5 mL  $\cdot$  min<sup>-1</sup>,洗出液收集时间:17 ~ 36 min;在线浓缩温度和真空度:第一步 42  $^{\circ}$ C、20 kPa;第二步 42  $^{\circ}$ C、22 kPa。最终收集浓缩液 5 mL。上述浓缩液用 65  $^{\circ}$ C 氮吹至近干,加乙腈溶解并定容至 1 mL,即得。

净化法 2(金银花、陈皮):将净化法 1 中的 1 mL 最终定容溶液转移至氨基小柱上(已经用乙腈 5 mL 预洗过),再用 3  $\times$  1 mL 乙腈洗涤鸡心瓶,将全部洗涤液转入氨基柱中,加乙腈 5 mL 洗脱,收集洗脱液,氮吹至近干,加乙腈溶解定容至 1 mL,即得。

### 4 气相色谱 - 质谱测定

DB-17MS( 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm ,Agi-lent) ,内装 50% 二苯基 - 50% 二甲基聚硅氧烷填料; 柱升温程序: 60 °C ,保持 1.5 min ,以 30 °C · min<sup>-1</sup>速度升温至 120 °C ,再以 10 °C · min<sup>-1</sup>升温至 200 °C ,以 20 °C · min<sup>-1</sup>升温至 230 °C ,保持 10 min ,最后以 30 °C · min<sup>-1</sup>升温至 300 °C ,保持 10 min; 载气: 高纯氦( 纯度: 99.999% ) ; 柱流速: 1.3 mL · min<sup>-1</sup>; 进样口温度: 230 °C ,不分流高压进样; 进样量: 1 μL; 离子源温度: 230 °C ; 色谱 - 质谱接口温度: 250 °C ; 总分析时间为 37.63 min; 全扫描模式 扫描质量范围 40 ~ 450 ,确定各化合物扫描离子、保留时间; 选择离子检测模式( SIM) 下的各化合物参数见表 1 ,图 1 是 3 组化合物的 SIM 模式下的总离子流图( TIC) 。

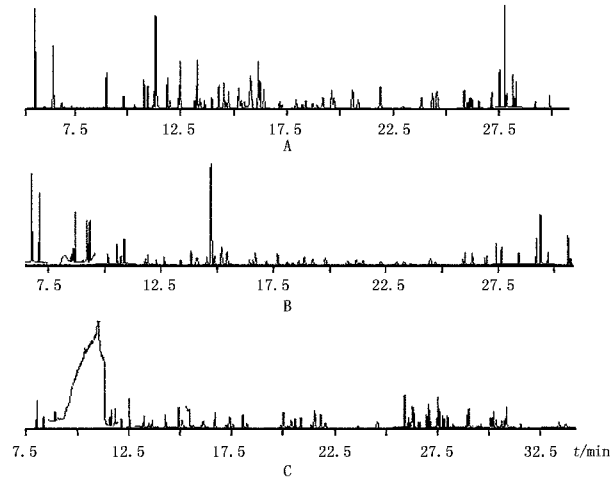


图 1 3 组农药全扫描总离子流图

Fig 1 The total ion chromatography of three groups of pesticides

表 1 198 种农药的保留时间、定量及定性离子、GPC 收集时间及 4 种中药材中 198 种农药的添加回收率

Tab 1 Retention time ( *t<sub>R</sub>* ) ,target ion ( T) ,GPC collection times ,recovery and RSD for 198 pesticides in 4 kinds of Chinese herbs

编号 ( No. )	农药名称 ( pesticides)	<i>t<sub>R</sub></i> /min	GPC 收集时 T 间( collection times) /min	山药 ( Dioscoreae Rhizome)		黄芪 ( Astragali Radix)		金银花 ( Lonicerae Japonicae Flos)		陈皮( Citri Reticulatae Pericarpium)		
				回收率 ( recovery) %	RSD %	回收率 ( recovery) %	RSD %	回收率 ( recovery) %	RSD %	回收率 ( recovery) %	RSD %	
SIM A												
1	敌敌畏( dichlorvos)	5.455	109	22~27	66.1	5.3	63.6	6.4	74.6	13	62.5	11
2	甲胺磷( methamidophos)	6.418	94	22~28	79.2	9.1	92.1	13	73.8	11	75.8	13
3	乙酰甲胺磷( acephate)	8.838	136	22~28	94.4	7	88.6	6.6	73.7	7.8	74	13
4	四氯硝基苯( tecnazene)	9.566	261	25~30	75.2	3.6	75.9	12	77.6	5.7	72.1	14
5	2 甲 4 氯丙酸( mecoprop)	9.566	169	24~29	87.1	13.2	86.6	15	47.6	12	32.7	13
6	六氯苯( hexachlorbenzene)	10.497	284	25~30	84.9	5.5	73.4	6	88.5	9.5	79.9	15
7	五氯甲氧基苯( pentachloroanisole)	10.646	265	25~30	84.4	4.3	79	13	80.6	5.6	71.4	11
8	α - 六六六( α - BHC)	10.929	219	21~27	88	12.4	93	13	94.8	11	77.7	11
9	氧化乐果( omethoate)	11.085	156	23~29	87.6	7.1	80.2	5.5	79.2	6.1	78.1	12
10	2 4 - 滴丙酸( dichlorprop)	11.15	234	24~27	90.7	8	93.6	11	8.5	20	24.7	13
11	二嗪磷( diazinon)	11.54	179	21~25	89.6	5	83.4	6.7	97.8	13	77.5	9.4
12	五氯硝基苯( quintozene)	11.688	237	26~31	82.7	13.2	73.5	13	89.4	11	78.4	14
13	γ - 六六六( γ - BHC)	12.1	219	21~26	81.8	7.9	79.3	11	95.5	14	78.8	6.6
14	久效磷( monocrotophos)	12.255	127	22~26	85.6	10	80.7	4.7	91.1	9.1	73.1	8.1
15	β - 六六六( β - BHC)	12.838	219	21~28	78.5	9.5	96.6	14	90.9	8.5	78.7	7.1
16	磷胺( phosphamidon)	12.925	264	22~27	93.9	5.7	91.7	7.8	75.4	11	74.9	11
17	乐果( dimethoate )	12.932	229	22~28	91.9	7.4	89.8	11	88.1	9.7	76.3	6.3
18	2 4 - 滴丁酯( 2 4 - D butylate)	13.007	276	23~28	82.3	11.9	85.3	7.2	87.2	5.8	73.9	13
19	七氯( heptachlor)	13.018	272	23~27	88	3.9	71.7	6.8	89.2	5.3	73.2	12
20	乙烯菌核利( vinclozolin)	13.234	212	23~28	93.3	4.9	85	6	70.7	11	72.9	10
21	五氯苯胺( PCA)	13.54	265	23~27	76.5	13.3	79	9.1	92.8	9	71.3	8.9
22	δ - 六六六( δ - BHC)	13.906	219	21~29	92	12.4	77	13	90.3	8.8	74.3	8.9
23	百菌清( chlorothalonil)	13.95	266	25~30	110.4	13.6	87.6	10	81	12	27.3	11
24	甲基毒死蜱( chlorpyrifos - methyl)	14.086	286	23~29	88.1	4.3	81.6	6.9	84.4	5.5	78.7	5.8
25	艾氏剂( aldrin)	14.152	263	23~28	83.7	10.5	71.6	13	95.1	12	70.6	8.7

续表 1

编号 (No.)	农药名称 (pesticides)	$t_R$ /min	T	GPC 收集时 间(collection times) /min	山药 (Dioscoreae Rhizome)		黄芪 (Astragali Radix)		金银花 (Lonicerae Japonicae Flos)		陈皮(Citri Reticulatae Pericarpium)	
					回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
					(recovery) /%	/%	(recovery) /%	/%	(recovery) /%	/%	(recovery) /%	/%
26	甲基嘧啶磷( pirimiphos - methyl)	14.72	290	22~28	94.3	5.1	85.3	4.9	99.1	6.4	72.9	10
27	甲基五氯苯硫醚( MPCPS)	14.8	296	25~32	97.6	9.3	89.7	6.5	102.1	8.6	70.5	12
28	甲霜灵( metalaxyl)	14.9	206	23~28	91.7	6.4	88.1	4	84.8	3.7	78.4	3.7
29	氯酞酸二甲酯( DCPA)	15.244	301	22~30	78.2	13.5	78.8	8.4	74.8	9	71.2	10
30	三唑酮( triadimefon)	15.322	208	21~26	94.6	5.4	113.8	12	89.3	6.3	70.1	13
31	毒死蜱( chlorpyrifos)	15.34	314	22~27	88.8	7.6	84.3	10	85.2	5.5	76.4	4.7
32	马拉硫磷( malathion)	15.64	173	22~27	88.4	8.4	89.3	4.8	85	3.9	85.4	10
33	杀螟硫磷( fenitrothion)	15.742	277	22~28	94.7	5.6	96.7	6	88.4	8.2	73.5	9.6
34	对硫磷( parathion)	15.924	291	22~27	94.3	5	96.8	8.2	100.5	5.5	73	12
35	二甲戊灵( pendimethalin)	16.624	252	22~28	93.8	5.9	90.2	4.9	74.4	14	75.5	10
36	顺式环氧七氯( heptachlor - epoxide)	16.69	353	23~27	89.5	5.9	70.3	8.5	89.6	4.9	73.6	12
37	反式环氧七氯( heptachlor - epoxide)	17.205	353	23~27	85.9	13.1	73.6	13	82.6	6.6	72.9	13
38	三唑醇 A( triadimenol )	17.438	112	21~25	81	11.3	83.6	8.5	81.4	3.9	75.3	8.9
39	反式氯丹( trans - chlordane)	17.629	373	23~27	90	7.1	74.3	4	85.6	6.3	75.2	14
40	三唑醇 B( triadimenol )	17.766	112	21~25	80.9	8.3	74.1	13	92.5	7.3	74.1	6.2
41	腐霉利( procymidone)	18.15	283	23~30	93.6	6.8	83.4	4	81.8	8.5	70.8	10
42	顺式硫丹( endosulfan)	18.282	241	23~28	98.2	9.6	81.3	9.6	100.9	13	90.4	9.5
43	顺式氯丹( alpha - chlordane)	18.282	373	23~28	89	7.3	73.4	8.2	96.4	12	73	12
44	反式硫丹( endosulfan)	18.478	241	23~27	92.8	8.6	80.9	13	73	13	70.7	10
45	多效唑( paclobutrazol)	18.657	236	21~25	85.3	7.1	82.5	14	74.5	7.9	73.3	6.7
46	丙草胺( pretilachlor)	19.009	238	22~27	89.6	7	94.7	13	78.3	13	72.8	8.8
47	灭草松( bentazone)	19.227	198	22~29	83.2	8.2	71	6.4	85.1	10	72	8.6
48	p-p'-DDE	19.926	246	23~30	87.4	6.4	82.3	5.1	77.4	7.1	71.1	10
49	狄氏剂( dieldrin)	20.175	263	25~30	88.7	6.2	93.2	8.4	76.9	11	78.6	11
50	杀扑磷( methidathion)	21.234	145	26~31	91.7	7.7	83.8	4.3	90.6	15	78.1	8.7
51	异狄氏剂( Endrin)	22.225	263	26~30	86.3	8.3	87.5	6.7	82.6	4.8	70.9	9.9
52	o-p'-DDT	23.086	235	23~28	89.8	9.2	86.4	2.8	79.4	9.5	76.6	7
53	p-p'-DDD	23.654	235	22~28	84.8	7.1	82	3.8	79.2	8.7	76.8	4
54	乙硫磷( ethion)	23.823	231	22~27	81.7	10.8	88.2	2.7	83.1	5.8	77.1	6.5
55	p-p'-DDT	25.383	235	23~28	92.6	8.8	84.4	3.6	90.5	14	78.8	5.6
56	丙环唑( propiconazol)	25.658	259	22~28	92.5	5.8	82.6	6.8	78.6	13	75.4	5.3
57	抑食肼( RH 5849)	25.91	240	20~27	85.1	6.9	90.4	12	76.4	2.9	72.6	9.3
58	硫丹硫酸酯( endosulfan sulfate)	26.242	272	21~26	86.7	12.9	88.6	14	77.1	4.7	75.6	9.8
59	异菌脲( iprodione)	26.967	187	24~28	89.2	5.8	83.3	2.9	83.5	6.5	70.5	6.9
60	三氯杀螨醇( dicofol)	27.3	139	21~26	113.3	5.7	86.3	11	79.2	3.6	109	13
61	甲氧 DDT( methoxychlor)	27.551	227	23~30	90.9	8.8	82.2	4.7	76.3	8.9	80	9.8
62	灭蚊灵( mirex)	27.599	272	23~30	81.8	13.3	83.9	12	76.8	7.9	73.6	10
63	三氯杀螨酮( tetradifon)	27.933	227	25~30	84.5	7.3	79	7.2	72.9	12	77.5	6.4
64	伏杀硫磷( phosalone)	28.058	182	24~29	93.7	6.5	85	5.7	80.2	4.7	75.9	7.9
65	啶虫脒( acetamiprid)	28.992	126	26~30	72.3	13.1	70	14	79	6.6	78.5	13
66	蝇毒磷( coumaphos)	29.585	362	24~29	91.5	7	77.5	7.7	78.3	3.5	75.3	4.1
SIM B												
67	灭草猛( vernolate)	6.874	128	20~26	72.6	14.6	74	13	74.6	13	78.7	10
68	虫螨畏( methacriphos)	8.292										
		8.352	208	21~28	72.9	9.8	78.3	7.8	73.8	11	70.7	5.3
69	速灭威( metolcarb)	8.47	108	21~28	82.1	12.4	73.9	4.8	77.6	5.7	70	4.4
70	环草丹( molinate)	8.975	126	27~34	72.7	11.4	75.4	6.7	77.6	12	70.8	8.9

续表 1

编号 (No.)	农药名称 (pesticides)	$t_R$ /min	T	GPC 收集时 间(collection times) /min	山药 (Dioscoreae Rhizome)		黄芪 (Astragali Radix)		金银花 (Lonicerae Japonicae Flos)		陈皮(Citri Reticulatae Pericarpium)	
					回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
					(recovery) %	%	(recovery) %	%	(recovery) %	%	(recovery) %	%
71	叶蝉散(isoprocarb)	9.11	121	22~30	77.7	10.7	71.8	3.2	88.5	9.5	87.6	3.6
72	丙线磷(ethoprophos)	9.91	158	23~31	77.7	9	76.7	4.8	80.6	5.6	77.2	11
73	二苯胺(diphenylamine)	10.284	169	24~30	70.9	9.3	80.5	7.2	94.8	11	70.7	6.8
74	治螟磷(sulfotep)	10.436	322	22~29	73.8	10.5	75.7	6.2	79.2	6.1	73.4	8.8
75	甲拌磷(phorate)	11	260	24~30	41.3	10.2	55.5	13	48.5	13	43.6	11
76	溴苯腈(bromoxynil)	11.557	277	21~27	75.6	12.4	96.3	8.1	37.8	13	32.6	15
77	胺丙畏(propetamphos)	11.608	138	21~27	82.8	10.6	81.2	4.3	89.4	11	71.2	4
78	氯硝铵(dicloran)	11.992	206	23~30	83.2	9.7	82.2	7.8	95.5	14	75.7	4.8
79	乙嘧硫磷(etrifos)	12.296	292	22~30	83.3	11.5	81	4.7	91.1	9.1	71.4	7.5
80	氯唑磷(isazofos)	12.974	119	22~28	84.4	11.3	84.9	7.6	90.9	8.5	72.9	5.1
81	氧皮蝇磷(fenclorphos oxon)	13.467	269	23~32	82.8	7.7	88.6	6	75.4	11	71.3	2.6
82	甲草胺(alachlor)	13.707	160	22~30	83.4	11.4	82.5	3.5	88.1	9.7	72.6	4.5
83	甲基对氧磷(paraoxon methyl)	13.716	247	24~29	72.9	9.1	96.7	8	87.2	5.8	81.1	11
84	皮蝇磷(fenclorphos)	14.08	285	23~32	80.2	13.1	84.8	4.4	89.2	5.3	70.1	4.7
85	敌稗(propanil)	14.367	161	23~27	81.8	8.7	84.5	6.7	70.7	11	76.1	7
86	扑草净(prometryn)	14.483	184	21~28	81.1	10.8	84.2	2.5	78	5.7	73.8	4.2
87	甲基对硫磷(parathion - methyl)	14.73	263	22~28	75.4	11.5	89.7	5.3	92.8	9	76	3.2
88	甲基立枯磷(tolclofos - methyl)	14.771	265	24~33	74.4	8.1	81.8	4.5	90.3	8.8	71.7	1.9
89	莠灭净(ameetryn)	14.85	212	22~28	85.1	10.4	89.1	10	81	12	72.7	3.6
90	异丙甲草胺(metolachlor)	14.975	238	22~30	82.2	10.5	84	3	84.4	5.5	75	4.5
91	对氧磷(paraoxon - ethyl)	15.01	275	23~28	82.3	13.7	96.2	7.7	95.1	12	84.2	5.3
92	乙基嘧啶磷(pirimiphos - ethyl)	15.907	333	21~29	85.2	9.9	84.1	3.1	86.3	4.7	70.7	9.4
93	苯氟磺胺(dichlofluanid)	16.05	123	29~31	87.7	12.9	87.7	7.6	99.1	6.4	76.5	11
94	甲萘威(carbaryl)	16.226	144	22~29	80.2	9.6	86.3	5.7	122.1	8.6	67.4	13
95	溴硫磷(bromophos - methyl)	16.637	331	19~28	71	14.3	93.6	9.8	84.8	3.7	76.2	8.5
96	异柳磷(isofenphos)	17.116	213	21~27	76.5	6.8	81	6.1	74.8	9	70.1	15
97	丁草胺(butachlor)	17.548	176	21~28	82.6	10.3	87.4	3.8	89.3	6.3	73.4	4
98	乙基溴硫磷(bromophos - ethyl)	17.766	359	20~27	72.1	9.3	100.1	9.4	85.2	5.5	71.7	13
99	毒虫畏(chlorfenvinphos)	18.071	267	22~29	75.7	10	87.9	4.8	85	3.9	78.3	2.9
100	灭蚜磷(mecarbam)	18.255	131	23~28	89.7	15	90.8	5.7	88.4	8.2	79.4	6.7
101	甲苯氟磺胺(tolyfluanid)	18.274	137	22~30	96.4	14.5	92.5	5.9	100.5	5.5	73.9	11
102	敌菌灵(anilazine)	18.348	239	22~27	78.9	8.9	70.3	14	74.4	14	24.1	40
103	喹硫磷(quinalphos)	18.644	146	24~31	82.1	10.3	80.3	6	89.6	4.9	77.1	5.3
104	菌核净(dimethachlon)	18.718	243	24~31	80.9	11.5	82.9	5.6	82.6	6.6	75.8	2.8
105	稻丰散(phenthoate)	19.151	274	24~32	74	9.3	79.5	8.6	81.4	3.9	79.3	5.9
106	噁草酮(oxadiazon)	19.224	302	21~27	77.5	13.6	85.5	3.6	85.6	6.3	73.5	4.7
107	灭螨猛(chinomethionat)	20.211	234	23~28	66	6.6	86.9	3.5	92.5	7.3	8.1	42
108	噻嗪酮(buprofezin)	20.523	172	22~27	77	11.4	83	4.9	81.8	8.5	79.6	8.8
109	丙溴磷(profenofos)	20.716	337	24~31	82.9	8.5	90.1	3.8	100.9	13	75.7	11
110	烯效唑(uniconazole - P)	20.897	234	21~28	76.9	12.2	73.5	2.7	96.4	12	79.2	4.6
111	抑霉唑(imazalil)	20.99	215	24~30	79.8	11.8	97.2	14	73	13	70.2	13
112	噻菌灵(thiabendazole)	21.893	201	25~29	79.9	11.2	82.4	8	74.5	7.9	71	5.6
113	烯唑醇(diniconazole)	22.675	268	21~26	83.4	10.3	83.1	11	85.1	13	75.2	9.9
114	腈菌唑(myclobutanil)	22.408	179	22~27	76.8	8.6	75.6	4	77.4	7.1	72.2	7.8
115	稻瘟灵(isoprothiolane)	23.74	118	22~30	89.1	13	80.9	4.3	90.6	15	76	13
116	咯菌腈(fludioxonil)	23.926	248	21~25	84.4	12.7	73.2	4.6	79.6	4.8	75.1	8.2
117	虫螨腈(pririmiphos - methyl)	23.949	360	21~27	71.8	10.2	81.5	3.7	79.4	9.5	74.5	1

续表 1

编号 (No.)	农药名称 (pesticides)	$t_R$ /min	T	GPC 收集时 间(collection times) /min	山药 (Dioscoreae Rhizome)		黄芪 (Astragali Radix)		金银花 (Lonicerae Japonicae Flos)		陈皮(Citri Reticulatae Pericarpium)	
					回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
					(recovery) /%	/%	(recovery) /%	/%	(recovery) /%	/%	(recovery) /%	/%
118	三硫磷( carbophenothion)	25.501	342	23~30	80.1	11.3	89.2	6.9	72.2	8.7	75.4	15
119	增效醚( piperonyl butoxide)	25.654	176	21~29	81.5	10.9	83	2.1	83.1	5.8	74.6	6.7
120	戊唑醇( tebuconazole)	26.092	250	21~26	76.5	10.1	76.2	3.7	90.5	14	77.2	11
121	三环唑( tricyclazole)	26.12	189	28~35	74.2	9.8	76.5	4.9	71.8	13	92.1	14
122	三唑磷( triazophos)	26.69	161	23~29	83.7	6	80.6	3.3	78.6	7.3	86.6	2.4
123	溴螨酯( bromopropylate)	26.75	341	21~29	76.6	8.7	93.1	8.7	76.4	2.9	72.6	2.6
124	苯醚菊酯( phenothrin)	27.202	183	19~25	75.1	7.2	80.3	6.1	77.1	4.7	70.6	12
125	苯硫磷( EPN)	27.437	157	21~27	78.2	12.8	97.1	6	83.5	6.5	90.3	8.7
126	亚胺硫磷( phosmet)	28.167	160	24~35	80.7	10.7	83.4	1.6	79.2	3.6	84.6	13
127	吡蚜酮( pyridaben)	28.933	147	22~27	81.2	10.6	83.7	2.4	76.3	8.9	78.8	1.7
128	保棉磷( azinphos methyl)	29.108	132	24~33	78.8	11.9	89.1	7.6	76.8	7.9	102.3	9.2
129	咪鲜胺( prochloraz)	29.132	180	22~26	74.1	11.6	78.4	9.8	72.9	12	76.9	13
130	益棉磷( azinphos methyl)	29.416	132	24~31	81.1	11.1	83.6	2.2	80.2	4.7	87.3	11
131	醚菊酯( etofenprox)	30.25	163	19~25	76.2	7.4	80.9	2.9	79	6.6	77.6	4.8
132	喹禾灵( quizalofop - ethyl)	30.365	299	22~17	82.2	11.5	83.2	2.7	78.3	3.5	79	13
SIM C												
133	速灭磷( mevinphos)	7.83	127	23~30	104.1	7.3	83.1	12	90.5	4.2	114	6.1
134	内吸磷( demeton - S)	9.42	88	23~28	72	8.5	74.7	9.1	71.1	2.8	107.5	2.8
135	氟乐灵( trifluralin)	9.691	335	17~24	102.6	7.3	94.5	10	93.1	8.7	108.5	5.4
136	硫线磷( cadusafos)	10.108	159	23~29	108.6	9.3	97.1	11	93	8.9	100.7	5.4
137	特丁硫磷( terbufos)	11.25	231	22~28	100	5.9	93.6	9	94.9	9.1	107.2	4.2
138	百治磷( dicrotophos)	11.58	127	27~32	101.4	6	114.9	10	92.7	12	102.6	2.1
139	莠去津( atrazine)	11.85	200	21~27	110.9	8.4	100.1	3.3	89.1	13	108.8	4.5
140	地虫硫磷( fonofos)	12.158	137	23~28	103	6	99.3	7.7	96.4	6.4	110	4.1
141	除线磷( dichlofenthion)	12.846	279	24~30	10	67.7	101.7	5.7	98.2	7.2	110.6	4
142	氟乐灵( procymidone)	13.108	321	19~25	112.7	8.3	100.2	6.9	93.6	12	104.6	5.4
143	八氯二丙( octachlorodipropyl ether)	13.242	130	21~28	100.5	10.2	100.5	7.4	105.8	8.4	116.1	5.7
144	抗蚜威( pirimicarb)	13.873	166	25~33	110.3	5	104.2	9.3	90.6	10	108.1	4.3
145	氟啶胺( fluazinam)	14.066	418	19~24	89.3	12.7	74.3	12	71.1	6.2	96.6	1
146	乙硫苯威( ethiofencarb)	14.493	107	23~29	82	8.1	72.9	10	73	15	92	8.5
147	马拉氧磷( malaaxon)	14.641	127	22~28	116.6	10.2	107.5	6.4	92.3	10	112.9	3.5
148	仲丁灵( butralin)	14.659	266	21~27	110.7	5.5	95.1	7.8	90.6	7.7	112.8	4.7
149	噻草酮( metribuzin)	15.175	198	23~29	103	3.5	97.7	6.3	86.7	11	103.4	6.3
150	氟虫腈( fipronil)	15.613	367	17~23	102.3	7.2	109.4	7.1	103.4	1.9	109.2	3.4
151	烯丙菊酯( allethrin)	15.645	123	22~27	113.3	4.3	108.1	9.9	78.4	8.6	118.5	6.2
152	甲硫威( methiocarbo)	16.199	168	23~29	107.2	2.8	103.3	5.5	98.1	9.3	116.9	3.2
153	氟节胺( flumetralim)	16.677	143	20~29	113.5	5.6	100.7	10	93.2	11	119.8	5.4
154	倍硫磷( fenthion)	16.808	278	24~33	104.8	5.4	99.1	6.8	95.7	7.8	113.7	4.8
155	甲基异柳磷( isofenphos - methyl)	16.846	199	21~27	113.3	4.8	109.6	11	100.3	10	119.5	4.6
156	氟吡甲禾灵( haloxyfop)	17.017	375	21~27	106.1	7.8	106.1	5.7	100.5	9.9	110.5	4.9
157	啉菌环胺( cyprodinil)	17.503	224	24~31	104.9	4.4	101.9	4.9	85.8	11	79.4	8.3
158	水胺硫磷( isocarbophos)	17.678	136	21~25	115.1	3.8	104.9	6.3	98.2	12	102.6	4.9
159	噻唑磷( fosthiazate)	19.286	195	26~32	111	4.1	113.4	12	95.8	12	103.2	4.9
160	丙硫磷( prothiophos)	19.339	309	25~33	111	3.5	106.6	8.9	101.2	9	103.8	4.2
161	嘧草丹( dimepiperate)	19.355	119	23~29	114	5.6	105.2	8	103.8	9.8	105.5	5.2
162	己唑醇( hexaconazole)	19.623	214	22~28	106.4	6	105.6	10	95.7	13	105.4	3.6
163	精吡氟禾草灵( fluzifop - P - butyl)	19.769	282	21~26	107.1	5.5	107.7	7.5	99.3	9	103.9	5

续表 1

编号 (No.)	农药名称 (pesticides)	$t_R$ /min	T	GPC 收集时 间(collection times) /min	山药 (Dioscoreae Rhizome)		黄芪 (Astragali Radix)		金银花 (Lonicerae Japonicae Flos)		陈皮(Citri Reticulatae Pericarpium)	
					回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
					(recovery) /%	/%	(recovery) /%	/%	(recovery) /%	/%	(recovery) /%	/%
164	噻虫嗪(thiamethoxam)	20.024	212	25~30	110.3	4.2	111.5	12	89.9	4	95.1	6.2
165	氟酰胺(flutolanil)	20.251	323	17~23	104.7	5.5	107.5	10	97.1	3.6	105.8	4.6
166	敌草胺(napropamide)	20.87	72	24~32	113.6	4.9	109.3	7.2	106.9	5.2	108	6.1
167	克线磷(fenamiphos)	21.023	303	23~28	105.7	5.9	99.8	12	91.8	2.4	103.5	4.5
168	溴虫腈(chlorfenapyr)	21.18	247	21~26	107	4.4	101.1	11	97.6	1.8	96.8	5.8
169	氟硅唑(flusilazole)	21.44	233	22~27	109.4	3.3	105.7	9.8	99.8	3.3	100.9	4.4
170	除草醚(nitrofen)	22.97	283	26~32	106.5	10.1	96.6	8.2	107.1	1.9	132.3	5.3
171	硫环磷(phosfolan)	24.04	140	26~36	108.4	7.7	101.8	11	94.7	2.1	107.5	4.4
172	灭锈胺(mepronil)	25.498	119	22~28	107.3	6.4	103.3	9.1	99.2	1.3	105	2.1
173	炔螨特(propargite)	25.7	135	21~27	105.7	8.6	97.3	9.7	104.7	3.2	99.6	6.3
174	丰索磷(fensulfothion)	25.76	292	23~31	96.7	7.9	91	4.1	70.9	4.7	107.4	2.7
175	苯霜灵(benalexyl)	25.913	148	22~31	112.9	8.4	104.7	9.7	99.7	2.7	107.8	3
176	联苯菊酯(bifenthrin)	26	181	17~28	110.6	5.2	102.8	6.8	104.5	3.1	95.1	4.3
177	倍硫磷亚砷(fenthion sulfoxid)	26.309	279	24~35	98.9	3.2	87.7	6.5	77.2	2.3	96.5	3.5
178	倍硫磷砷(fenthion sulfone)	26.395	310	23~33	98.7	2.4	99.6	8.4	86	3.3	89	3.3
179	恶霜灵(oxadixyl)	26.73	163	26~33	104.1	7	93.8	10	89.9	5.1	95.9	1.8
180	敌瘟磷(edifenphos)	26.83	310	26~33	105.7	4.1	104	10	97.9	3.6	105.3	2.9
181	甲氰菊酯(fenprothrin)	26.941	265	20~24	98.6	6.8	102.1	11	95.8	6	108	3.2
182	胺菊酯(tetramethrin)	27.24	164	22~29	107.9	4.6	98.5	7.7	97.1	1.7	112.2	3.9
183	氯氟菊酯(cyhalothrin)	27.29	181	17~23	105.5	7.3	95.3	9.6	96.4	1.6	105.5	2.8
184	环嗪酮(hexazinone)	27.549	171	27~35	105.8	5.4	96	11	76.4	4.7	88.9	3.6
185	呋线威(furathiocarb)	27.582	163	22~28	107.6	4.1	103	12	101	1.3	107.2	5.6
186	氰氟草酯(cyhalofop-butyl)	27.767	357	22~27	107.5	5.9	90.3	8.4	91.3	4.5	104	3
187	乙羧氟草酯(flurogrycofen-ethyl)	28.033	344	22~26	100.7	7.4	75.5	8.6	77.5	6.8	107	0.7
188	氯菊酯(permethrin)	28.62	183	19~25	108.9	5.4	90.1	8.8	86.4	3.1	98	3
189	氯苯啉啉醇(fenarimol)	28.7	330	24~29	103.4	9.3	92.2	11	81.2	5.9	97.7	3.3
190	联苯三唑醇(bitertanol)	28.75	170	22~28	100.1	10.1	75.1	9.3	77.1	7.4	92.3	3.4
191	氟氯菊酯(cyfluthrin)	29.3	163	20~24	102.2	13.6	82.4	6	72.6	8.7	100	1.8
192	氟氰戊菊酯(flucythrinate)	29.74	199	19~23	91.3	9	74.1	9.4	78.1	10	97.3	2.2
193	氯氟菊酯(cypermethrin)	29.868	163	21~23	95.8	13.3	100.8	13	81.5	13	91.8	1.1
194	氟胺菊酯(tau-fluvalinate)	30.24	250	19~23	89.9	12.2	74.8	8.3	71.5	0.2	108.5	2.6
195	腈苯唑(fenbuconazole)	30.49	129	22~28	83.4	12.8	79.3	11	71.4	13	79.2	3.8
196	氟戊菊酯(fenvalerate)	31.119	167	19~24	86.1	12	72.4	9.2	77.7	11	87.2	3.6
197	溴氟菊酯(deltamethrin)	32.843	181	21~24	80.5	13	74.6	13	72	12	91.5	3.6
198	苯醚甲环唑(difenoconazole)	33.16	323	23~30	84.5	13.6	79.1	14	77.8	13	101.8	3

5 结果与讨论

5.1 提取溶剂的选择 本实验采用丙酮、乙腈、乙酸乙酯作为提取溶剂进行考察。结果发现,用丙酮和乙酸乙酯提取时,溶出的杂质、油脂较多;用乙腈提取对脂肪和色素的溶解能力最小,且渗透能力强。就提取回收率而言,乙酸乙酯对于部分有机磷的回收率较低,丙酮和乙腈回收率均能满足要求。但由于乙腈的毒性较大,价格较高,且沸点高,不易浓缩。而丙酮沸点较低,在浓缩过程中能够缩短样品处理时间,减少农药挥发损失,因此最终选用丙酮作为提

取溶剂。

5.2 GPC 方法洗脱条件考察 本实验对 198 种农药品种的 GPC 洗脱曲线进行了测定,选用的洗脱溶剂是环己烷-乙酸乙酯(1:1),流速为 5 mL · min<sup>-1</sup>,从 7 min 起,每 1 min 收集 1 份样品,共收集 30 份样品,分别进行质谱 SIM 扫描。检测后发现从第 16 min 的收集液中开始检出农药,35 min 以后的收集液中未检出农药(见表 1)。大部分农药的洗脱时间集中在 21~29 min,但部分农药洗脱时间较早或比较拖后。所测 198 种农药情况如下:菊酯类

(联苯菊酯和氯氟氰菊酯)和含氟类(氟虫腈、氟乐灵)农药成分洗脱时间较早,在 16 min 后已有检出;一些有机磷类农药(倍硫磷、硫环磷等)洗脱时间比较靠后,在 35 min 仍有检出。GPC 分段时间的设置要充分考虑到被渗透排除的基体部分与待测组分的分离情况<sup>[9]</sup>,由于油脂、叶绿素、聚合物等成分洗脱时间靠前,所以若开始收集时间过早,一些杂质成分尚未去除干净;若收集时间设定过晚,则会导致某些成分回收率低。一般情况下,叶绿素等成分在 1000 s

前基本被洗脱完全,所以最终选用洗脱液收集时间:17~36 min。

### 5.3 SPE(氨基柱)洗脱条件考察

本实验选用 24 种农药的氨基柱洗脱溶剂进行考察,此 24 种农药包括有机氯、有机磷、拟除虫菊酯等多种类型。考察的洗脱系统有乙腈-甲苯(3:1)、丙酮-乙酸乙酯(1:1)、乙酸乙酯、乙腈,各 20 mL 作为洗脱剂进行洗脱。回收率见表 2。

表 2 24 种农药 SPE 不同洗脱溶剂回收率(%)

Tab 2 SPE recovery of 24 pesticides in different elute solvent

编号 (No.)	农药名称 (pesticides)	乙腈(acetonitrile) - 甲苯(toluene) (3:1)	丙酮(acetone) - 乙酸 乙酯(ethyl acetate) (1:1)	乙酸乙酯 (ethyl acetate)	乙腈 (acetonitrile)
1	甲胺磷(methamidophos)	85.5	76.3	82.2	88.6
2	敌敌畏(dichlorvos)	66.3	83	80.1	95.5
3	乙酰甲胺磷(acephate)	6.2	83.9	0.8	94.7
4	氧化乐果(omethoate)	100.3	101.4	84.3	98.8
5	久效磷(monocrotophos)	93	96.4	88.5	100.7
6	$\alpha$ -六六六( $\alpha$ -BHC)	67.3	82.1	91.4	90.4
7	乐果(dimethoate)	96.1	98.5	91.5	97.1
8	$\beta$ -六六六( $\beta$ -BHC)	87.1	92.2	92.9	90.2
9	$\gamma$ -六六六( $\gamma$ -BHC)	89.1	84.5	94.2	80.7
10	五氯硝基苯(quintozene)	65.4	82.9	93.8	80.8
11	二嗪磷(diazinon)	87.8	83	98.5	96.1
12	$\delta$ -六六六( $\delta$ -BHC)	79.7	84.8	91.8	81.7
13	甲基对硫磷(parathion-methyl)	73.1	85	88.2	104.2
14	马拉硫磷(malathion)	92.7	94.2	93.1	97.3
15	对硫磷(parathion)	90.4	95.4	83.3	97.7
16	杀扑磷(methidathion)	96	98.9	89.7	96.6
17	<i>p</i> - <i>p'</i> -DDE	90.3	95.4	95.7	93.4
18	<i>p</i> - <i>p'</i> -DDD	95.7	98.3	94.3	94.3
19	<i>o</i> - <i>p'</i> -DDT	97.5	101.3	93.5	93.8
20	乙硫磷(ethion)	101.3	102.2	92.9	95
21	<i>p</i> - <i>p'</i> -DDT	98.3	99.8	92.8	94.7
22	氯氟菊酯(cypermethrin)	98.5	101	95	102
23	氰戊菊酯(fenvalerate)	105.6	102.6	95.1	99.3
24	溴氰菊酯(deltamethrin)	100.9	99.2	95.9	96

结果表明,用乙腈-甲苯(3:1)以及乙酸乙酯系统进行淋洗,都会导致乙酰甲胺磷回收率很低,而用丙酮-乙酸乙酯(1:1)和乙腈进行洗脱的回收率均符合要求。对 SPE 洗脱溶剂的选择,除了要考察其对农药的回收率外,亦需考察其净化效果,若洗脱强度太大,会导致收集液中杂质较多,达不到净化效果。本实验以人参为例对 2 种洗脱溶剂的净化效果进行考察比较,得出乙腈的净化效果比丙酮-乙酸乙酯(1:1)好,杂峰的信号强度低,因此最终选择乙腈作为洗脱溶剂。

### 5.4 1 加标回收率

按“3”项下步骤进行处理,选用

了 4 种药材,做 3 个水平加标回收,添加的水平分别为 0.020、0.100、0.500 mg·kg<sup>-1</sup>,每个水平做 3 份。所得到的 198 种农药的加样回收率和 RSD 见表 1。大部分农药的平均回收率在 70%~110% 之间。有个别农药回收率较差,其中包括:敌敌畏(沸点低在净化过程中易损失)、2-甲-4-氯丙酸、2-*A*-滴丙酸、溴苯腈(过氨基柱易被吸附)、百菌清、敌菌灵、灭螨猛(在偏碱性环境下不稳定易降解)、甲拌磷(在乙酸乙酯中溶解性不稳定),但 RSD 均小于 < 15% 符合农残检测要求。

### 5.5 根据样品基质选择前处理方法

根据样品基质选择前处理方法

药多残留的测定不同于食品及环境中农药多残留分析,由于中药材种类甚多,药用部位不同,基质种类极为复杂。在现阶段,依靠现有技术手段,在农药多残留分析中,试图建立单一的前处理方法,满足各类中药材农药多残留测定,是不现实的。而建立多种提取、净化方法,具有一定的互补性,形成技术平台,可以根据检测要求及根据待测样品的性质进行灵活选择。本实验通过对 198 种农药理化性质及不同方法前处理效果的考察,根据用药部位对中草药样品进行适当的归类,对不同的基质采用不同的前处理方法。对于根类样品(如山药、白芍、人参等),主要含淀粉,基质较为单一,可采用 GPC 净化法对其中大分子物质进行分离,基本可以达到满意的净化效果;对于花类及含挥发油较少的果皮类样品(如金银花、陈皮等)可采用 GPC 法先净化,去除其中的叶绿素、油脂等成分,然后再过氨基柱,去除其中一些小分子杂质(有机酸和甾醇等)<sup>[10]</sup>。

## 6 结论

目前,GPC 及 SPE 法是农药多残留测定中应用较广泛的 2 种净化方法。本文重点对这 2 种方法进行了研究,GPC 净化法对大部分农药都适用,并且大部分中药材的色素、油脂等成分,都可被 GPC 有效净化。因此,在不同类型的中药材农药多残留测定过程中,GPC 可被作为首先净化方法,可单独使用或与其他净化法联用。SPE(氨基柱)对小分子极性杂质有很好的净化效果。其他方法,如基质分散净化法(QuEChERS)<sup>[11,12]</sup>、石墨碳固相萃取净化法等也各具特点。基质分散净化法快速、简便、廉价,较适用于快速筛查,但净化效果欠佳;石墨碳固相萃取净化法针对含有色素等的样品有良好净化效果,但对很多农药吸附严重,易造成损失。

本文建立了以 GPC 及 SPE 为净化方法的中药材中 198 种农药的气相色谱-质谱测定方法,对其他中药材中多残留的研究具有一定的参考价值。本文测定的 4 种中药材涉及根、花、果实等不同类型,均取得了较为满意的效果。但该平台针对含有较高挥发油的中药材,净化效果一般,尚需进一步研究完善。

## 参考文献

- 1 DAI Bo(戴博), JIN Hong-yu(金红宇), TIAN Jin-gai(田金改) *et al.* Progress achieved in determination method of extrinsic harmful residues in traditional Chinese medicine(中药中外源性有害残留物检测方法研究进展). *Chin J Pharm Anal*(药物分析杂志), 2008, 28(6): 1014
- 2 YAO Cui-cui(姚翠翠), SHI Zhi-hong(石志红), CAO Yan-

- zhong(曹彦忠) *et al.* Determination of 164 pesticide residues in animal fat by gel permeation chromatography - gas chromatography - tandem mass spectrometry(凝胶渗透色谱-气相色谱串联质谱法测定动物脂肪中 164 种农药残留). *Chin J Anal Lab*(分析实验室), 2010, 29(2): 84
- 3 ZHENG Feng(郑锋), PANG Guo-fang(庞国芳), LI Yan(李岩) *et al.* Determination of pesticide residues in fugu, eel and prawn using gas chromatography - mass spectrometry with gel permeation chromatographic clean up(凝胶渗透色谱净化气相色谱-质谱法检测河豚鱼、鳗鱼和对虾中 191 种农药残留). *Chin J Chromatogr*(色谱), 2009, 27(5): 700
- 4 SU Jian-feng(苏建峰), LIN Li-feng(林立峰), ZHONG Mao-sheng(钟茂生) *et al.* Rapid determination of residual amounts of 146 pesticides in yam by gas chromatography - mass spectrometry(山药中 146 种农药残留的气相色谱-质谱分析方法快速研究). *Chin J Pharm Anal*(药物分析杂志), 2010, 30(2): 339
- 5 LIU Yong-mei(刘咏梅), WANG Zhi-hua(王志华), CHU Xiao-gang(储晓刚). Application of gel permeation chromatography in analysis of pesticide residues(凝胶渗透色谱技术在农药残留分析中的应用). *J Instrum Anal*(分析测试学报), 2005, 24(2): 123
- 6 Pang GF, Fan CL, Liu YM *et al.* Multi-residue method for the determination of 450 pesticide residues in honey, fruit juice and wine by double-cartridge solid-phase extraction/gas chromatography - mass spectrometry and liquid chromatography - tandem mass spectrometry. *Food Addit Contam* 2006, 23(8): 777
- 7 Huang ZQ, Li YJ, Chen B *et al.* Simultaneous determination of 102 pesticide residues in Chinese teas by gas chromatography mass spectrometry. *J Chromatogr B* 2007, 853: 154
- 8 Wang Y, Jin HY, Ma SC *et al.* Determination of 195 pesticide residues in Chinese herbs by gas chromatography - mass spectrometry using analyte protectants. *J Chromatogr A* 2011, 1218: 334
- 9 GUO Lan(郭岚), XIE Ming-yong(谢明勇), YAN Ai-ping(颜爱平) *et al.* Simultaneous determination of multi-types of pesticide residues in edible vegetable oils by GPC - GC - MS method (GPC - GC - MS 对食用植物油中多种类型农药残留的同步测定). *J Instrum Anal*(分析测试学报), 2009, 28(1): 67
- 10 LOU Zheng-yun(楼正云), CHEN Zong-mao(陈宗懋), LUO Feng-jian(罗逢健) *et al.* Determination of 92 pesticide residues in tea by gas chromatography with solid-phase extraction(固相萃取-气相色谱法测定茶叶中残留的 92 种农药). *Chin J Chromatogr*(色谱), 2008, 26(5): 568
- 11 SHEN Wei-jian(沈伟建), YU Ke-yao(余可垚), GUI Qian-wen(桂茜雯) *et al.* Determination of 107 pesticide residues in vegetables using off-line dispersive solid-phase extraction and gas chromatography - tandem mass spectrometry(分散固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 107 种农药的残留量). *Chin J Chromatogr*(色谱), 2009, 27(4): 391
- 12 Steven JL, Andaré De K, Maurice H *et al.* Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection. *J AOAC Int*, 2005, 88(2): 595