

加速溶剂萃取-在线凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱联用法 快速测定蔬菜和水果中多农药残留

欧阳运富*, 唐宏兵, 吴英, 李贵英

(常州市疾病预防控制中心, 江苏 常州 213022)

摘要: 建立了加速溶剂萃取-在线凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱联用(GPC-GC-MS)快速测定蔬菜、水果中代表性农药残留的检测方法。样品经二氯甲烷-丙酮(1:1, v/v)加速溶剂提取,活性炭柱-氨基柱串联净化,氮吹至干,残留物用环己烷-丙酮(7:3, v/v)溶解后经GPC-GC-MS系统以选择离子监测(SIM)模式测定。结果表明,22种农药在各自的线性范围内线性关系良好(相关系数不低于0.9981),检出限(以信噪比(S/N)为3计算)为0.3~1.8 μg/kg,定量限(S/N=10)为1~6 μg/kg。在2种基质(大白菜、苹果)中3个添加水平下的回收率为70.5%~107.5%,相对标准偏差为2.1%~8.7%。该方法提取效率高,定性定量准确、灵敏,可实现对蔬菜、水果中多农药残留的快速检测。

关键词: 加速溶剂萃取; 凝胶渗透色谱; 气相色谱-质谱; 多农药残留; 蔬菜; 水果

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2012)07-0654-06

Rapid determination of pesticide multiresidues in vegetables and fruits by accelerated solvent extraction coupled with online gel permeation chromatography-gas chromatography-mass spectrometry

OUYANG Yunfu*, TANG Hongbing, WU Ying, LI Guiying

(Changzhou Center for Disease Control and Prevention, Changzhou 213022, China)

Abstract: A novel method was developed for the rapid determination of 22 representative pesticide residues in vegetables and fruits based on accelerated solvent extraction (ASE) coupled with online gel permeation chromatography-gas chromatography-mass spectrometry (GPC-GC-MS). The sample was extracted by accelerated solvent extraction with dichloromethane-acetone (1:1, v/v) and purified with a carbon/NH₂ column, evaporated to dryness by nitrogen, then dissolved in cyclohexane-acetone (7:3, v/v), and finally identified and quantified by GPC-GC-MS system in selected ion monitoring (SIM) mode. The results showed that the linearities of the 22 pesticides were good in their linear ranges. The limits of detection (S/N=3) were 0.3-1.8 μg/kg. The limits of quantification (S/N=10) ranged from 1-6 μg/kg. The recoveries for all at three spiked levels in Chinese cabbages and apples ranged from 70.5% to 107.5% with the relative standard deviations (RSDs) of 2.1%-8.7%. The proposed method is accurate, sensitive and highly efficient in the extraction, and can be used for the quick determination of the pesticide multiresidues in vegetables and fruits.

Key words: accelerated solvent extraction (ASE); gel permeation chromatography (GPC); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); pesticide multiresidues; vegetables; fruits

农药在病虫害防治和提高农产品产量上起到了非常重要的作用,极大地造福了人类^[1]。但是,随着农药的广泛使用,它对生态环境、食品安全和民众

健康带来了众所周知的负面作用和影响^[2]。食品安全问题已经在全世界范围内受到越来越多的关注。许多国际组织及国家(如世界卫生组织、联合

* 通讯联系人: 欧阳运富, 硕士, 副主任技师, 主要从事色谱分析工作。Tel: (0519) 86682659, E-mail: ouyang1016@126.com.

基金项目: 常州市自然科学基金项目(CS2008209)。

收稿日期: 2012-03-19

国粮农组织、欧盟、美国等) 都在国际贸易中对各种农药的最大残留量进行了限制^[3]。采用单一或几个农药残留的检测方法已不能适应当前的要求, 食品中多农药残留检测方法的研究已到了刻不容缓的阶段。

蔬菜、水果是人们膳食中重要的组成部分, 是维生素和矿物质的重要来源, 同时也是有毒有害物质——农药的潜在来源^[4]。自国家开展食品安全风险监测以来, 蔬菜、水果中农药残留便一直被列为食品污染物风险监测的优选项目。目前, 蔬菜、水果中农药残留检测大都采用传统的液-液萃取法^[5, 6], 其样品处理操作复杂, 耗时长, 试剂用量大。加速溶剂萃取(ASE) 是一种在较高温度和压力条件下进行提取的自动化方法, 具有溶剂用量少、快速、提取效率高等优点, 已经广泛应用于食品、药品、环境样品、化工产品等分析领域^[7, 8]。该法已被美国环保署(EPA) 选定为推荐的标准方法^[9]。目前, 已越来越多地应用于食品中农药残留的分析中^[10-12]。凝胶渗透色谱(GPC) 根据体积排阻的原理将不同相对分子质量的物质进行分离, 能很好地去除样品基质中可能干扰目标化合物的油脂、色素、生物碱、聚合物等高分子化合物^[13]。这一净化技术数年前已被应用于蔬菜及其他多种样品的前处理中^[14-16]。此外, 在各国农药检测标准中也越来越多地使用到 GPC 净化技术, 如欧盟委员会的农药残留测定标准(TC275) 便采用了该方法^[17]。在国内也有戴博等^[18]、谢维平等^[19]采用 GPC 对中药中农药残留和鱼肉中激素类药物残留进行净化检测的报道。常规的 GPC 方法一般采用离线方法, 由于存在速度慢、有机溶剂使用量大、操作繁琐等问题, 其应用受到了一定的限制。在线凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱联用(GPC-GC-MS) 将 GPC 净化与 GC-MS 分析系统相连, 实现在线 GPC 净化, 样品经净化后直接由系统导入 GC-MS 系统进行分析。经 GPC 净化后的样品去除了对仪器和分析结果具有损害和干扰影响的物质, 为样品分析提供了良好的内部环境, 再加上配有程序升温汽化大体积进样口(PTV), 最大进样量可达 20 μL , 故在线 GPC-GC-MS 分析系统的灵敏度和稳定性均优于一般的 GC-MS 系统。

本文以江苏省食品污染物风险监测的 22 种农药残留为代表, 采用加速溶剂萃取和在线 GPC-GC-MS 分析系统, 对蔬菜、水果中 22 种有机磷类、氨基甲酸酯类和菊酯类农药残留进行测定研究, 真正实现了多类、多种农药同时检测的快速、自动化, 大大提高了分析准确度和检测效率, 缩短了分析时间, 节

省了人力、物力, 非常适合食品中多农药残留的大批量样品的快速检测。

1 实验部分

1.1 仪器、材料与试剂

Shimadzu QP2010 Plus 凝胶色谱-气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司), 配电子轰击离子源(EI 源); Dionex ASE 150 型加速溶剂萃取仪(美国戴安公司); KL512J 型氮吹仪(北京康林科技有限责任公司); Envi-carb 活性炭小柱、 NH_2 -LC 氨基小柱(500 mg/6 mL, 美国 Supelco 公司)。

丙酮、环己烷、二氯甲烷均为农药残留级(美国 Fisher 公司); 无水硫酸钠为分析纯(上海凌峰化学试剂有限公司); 22 种农药标准品(甲胺磷、敌敌畏、乙拌磷、灭多威、氧化乐果、残杀威、甲拌磷、克百威、乙拌磷、磷胺、甲基对硫磷、杀螟硫磷、毒死蜱、对硫磷、水胺硫磷、三唑磷、联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯) 购自农业部环境保护科研监测所(质量浓度为 100 mg/L), 临用前根据需要用环己烷-丙酮(7:3, v/v) 配制混合标准溶液。实验用水为 Milli-Q 超纯水。

1.2 GPC-GC-MS 条件

1.2.1 GPC 条件

色谱柱: Shodex CL Npak EV-200 柱(150 mm \times 2.0 mm, 粒径 16 μm , 孔径 3 nm); 流动相: 环己烷-丙酮(7:3, v/v); 流速: 0.1 mL/min; 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$; 进样量: 10 μL 。

1.2.2 GC 条件

色谱柱: 惰性石英管(5 m \times 0.53 mm); 预柱: Rtx-5MS(5 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm); 分析柱: Rtx-5MS(25 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)。柱温升温程序: 初始温度 82 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min, 以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 300 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5.75 min, 总运行时间为 38 min。载气: 高纯氦气(纯度 > 99.999%), 恒压模式, 流速为 1.75 mL/min。进样模式: PTV 进样; 进样口温度: 初始温度 120 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min, 以 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 250 $^{\circ}\text{C}$, 保持 31.70 min, 总运行时间为 38 min。

1.2.3 MS 条件

EI 源, 电子加速电压 70 eV; 检测器电压 0.75 kV; 离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$; 接口温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 溶剂切割时间 9.5 min; 开始时间 10 min, 结束时间 38 min; 选择离子监测(SIM) 模式。各种农药的保留时间、定量和定性选择离子见表 1。

表 1 22 种农药的保留时间、定量离子和定性离子
Table 1 Retention times, quantitative ions and qualitative ions of 22 pesticides

No.	Pesticide	Retention time/min	Quantitative ion (<i>m/z</i>)	Qualitative ion (<i>m/z</i>)
1	methamidophos (甲胺磷)	11.08	141	94, 95
2	dichlorvos (敌敌畏)	11.31	185	109, 79
3	acephate (乙酰甲胺磷)	14.34	136	94, 183
4	methomyl (灭多威)	16.32	105	88, 58
5	omethoat (氧化乐果)	16.72	156	110, 126
6	propoxour (残杀威)	17.00	110	152, 111
7	phorate (甲拌磷)	18.17	260	231, 121
8	carbofuran (克百威)	18.93	221	164, 149
9	disulfoton (乙拌磷)	19.80	274	186, 153
10	phosphamidon (磷胺)	20.75	264	127, 193
11	parathion-methyl (甲基对硫磷)	20.98	263	246, 125
12	fenitrothion (杀螟硫磷)	21.70	277	260, 125
13	chlorpyrifos (毒死蜱)	22.23	314	258, 316
14	parathion (对硫磷)	22.26	291	186, 235
15	isocarbophos (水胺硫磷)	22.44	289	230, 136
16	triazophos (三唑磷)	26.08	257	285, 172
17	bifenthrin (联苯菊酯)	27.76	181	166, 165
18	fenpropathrin (甲氰菊酯)	27.94	265	181, 97
19	cyhalothrin (氯氟氰菊酯)	29.06	208	197, 181
20	cypermethrin I (氯氰菊酯 I)	31.17	181	163, 165
21	cypermethrin II (氯氰菊酯 II)	31.29	181	163, 165
22	cypermethrin III (氯氰菊酯 III)	31.40	181	163, 165
23	cypermethrin IV (氯氰菊酯 IV)	31.44	181	163, 165
24	fenvalerate I (氰戊菊酯 I)	32.37	419	225, 167
25	fenvalerate II (氰戊菊酯 II)	32.63	419	225, 167
26	deltamethrin (溴氰菊酯)	33.34	253	181, 251

1.3 样品前处理

1.3.1 样品提取

将 10 g 粉碎研磨匀质的样品与 5 g 硅藻土充分混合后,装入 34 mL 萃取池中,以二氯甲烷-丙酮(1:1, v/v) 作为萃取剂进行加速溶剂萃取。萃取条件:萃取温度 100 °C; 系统压力 10.3 MPa(1 500 psi); 加热时间 5 min; 静态提取时间 5 min; 清洗体积为萃取池体积的 60%; 吹扫时间 120 s; 循环次数 2 次。提取液经无水硫酸钠过滤后,于 40 °C 下氮吹浓缩至 1 mL,待净化。

1.3.2 净化

将 Envi-carb 活性炭小柱和 NH₂-LC 氨基柱用树脂接头连接,上面为活性炭小柱。先用 10 mL 二氯甲烷-丙酮(1:1, v/v) 淋洗,活化串联小柱,然后将待净化液加到串联小柱中,待其通过柱后,分别以二氯甲烷和丙酮各 10 mL 淋洗,收集所有淋洗液,于 40 °C 下氮吹浓缩至近干,然后用环己烷-丙酮(7:3, v/v) 定容至 1 mL,过 0.45 μm 滤膜,滤液供 GPC-GC-MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 样品提取条件的优化

本实验比较了不同的样品提取方法,发现采用加速溶剂萃取比常规的提取方法省时、省试剂且提取效果更好,与文献^[20]报道一致。在包菜中添加 0.2 mg/kg 的农药混合标准溶液,考察了乙腈-正己烷-丙酮(2:1, v/v)、环己烷-乙酸乙酯(1:1, v/v) 和二氯甲烷-丙酮(1:1, v/v) 4 种提取溶剂,综合考虑提取效率、基体干扰、样品浓缩等因素,结果以二氯甲烷-丙酮(1:1, v/v) 的提取效果最佳,故选择该溶液作为提取溶剂。

2.2 净化条件的优化

文献报道采用分散性固相萃取(SPE)^[21, 22]、弗罗里硅土柱^[9]或选用复合活性炭-氨基小柱^[23]净化样品。实验结果表明,分散性 SPE 直接把填料加入提取液中进行吸附净化,缺少 SPE 应有的吸附-脱附过程,去除干扰物质的能力比过 SPE 柱差;弗罗里硅土柱对甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、氧化乐果等的吸附较强,不易洗脱,回收率偏低;复合活性炭-氨基小柱的负载量小且净化效果不如活性炭柱-氨基小柱串联。本文采用活性炭柱-氨基小柱串联净化样品,取得了满意的结果。

2.3 监测离子对的选择

配制 22 种农药混合标准溶液,其中联苯菊酯、

甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯的质量浓度均为 2.0 mg/L, 其他农药的质量浓度均为 1.0 mg/L, 然后按仪器条件进行全扫描。根据各农药的全扫描质谱图及背景干扰情况, 对它们的

定量、定性离子进行选择, 尽量选择质荷比和丰度较大且基质在被测组分保留时间处干扰最小的特征离子作为定量、定性离子, 结果见表 1。图 1 为 22 种农药标准物质的选择离子监测色谱图。

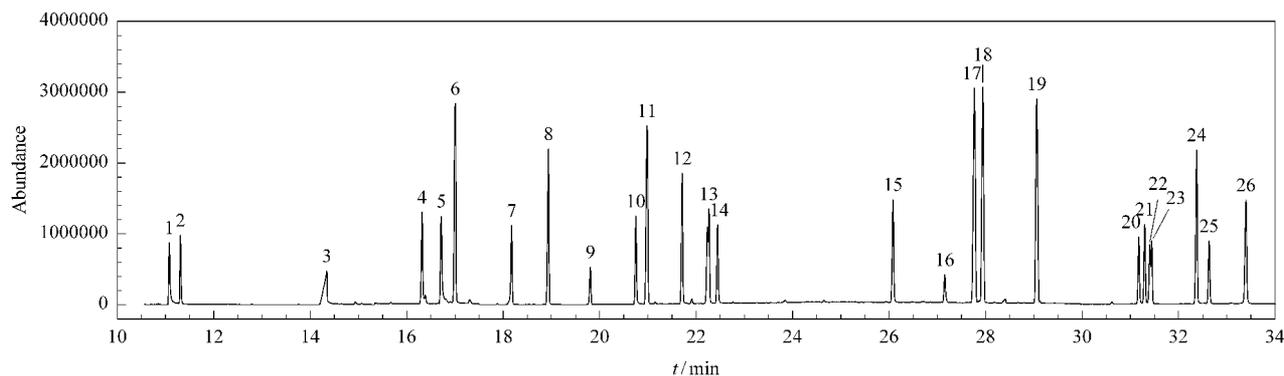


图 1 22 种农药的选择离子监测色谱图

Fig. 1 SIM chromatogram of 22 pesticide residues at 2.0 mg/L for pyrethroid pesticides and 1.0 mg/L for other pesticides
For peak identifications, see Table 1.

2.4 线性方程、线性范围和检出限

采用外标法定量, 以混合标准溶液中各农药的质量浓度 x (mg/L) 为横坐标、峰面积 y 为纵坐标建立标准曲线, 得到的线性关系见表 2, 各农药的线性

相关系数均在 0.998 以上。按信噪比 (S/N) 为 3 确定检出限 (LOD), 按 $S/N = 10$ 确定定量限 (LOQ), LOD 和 LOQ 分别为 0.3 ~ 1.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 及 1 ~ 6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (见表 2), 可满足实际检测的需要。

表 2 22 种农药的线性方程、线性范围、相关系数、检出限和定量限
Table 2 Linear equations, linear ranges, correlation coefficients (r), limits of detection (LODs) and limits of quantification (LOQs) of 22 pesticides

Pesticide	Linear equation	Linear range/ (mg/L)	r	LOD ($S/N=3$) / ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQ ($S/N=10$) / ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Methamidophos	$y = 67913.9x - 1535.3$	0.04 - 8.0	0.9994	0.3	1
Dichlorvos	$y = 57123.4x - 4490.4$	0.08 - 8.0	0.9990	0.6	2
Acephate	$y = 203519.7x - 4382.1$	0.04 - 8.0	0.9986	1.2	4
Methomyl	$y = 76922.4x + 20415.0$	0.04 - 8.0	0.9985	1.5	5
Omethoat	$y = 120250.6x - 2375.3$	0.04 - 8.0	0.9992	1.5	5
Propoxour	$y = 487740.0x + 10447.6$	0.04 - 8.0	0.9999	1.5	5
Phorate	$y = 77996.4x + 5215.4$	0.04 - 8.0	0.9995	0.6	2
Carbofuran	$y = 316912.8x + 52809.2$	0.04 - 8.0	0.9997	1.8	6
Disulfoton	$y = 31340.8x + 2743.7$	0.06 - 8.0	0.9993	1.5	5
Phosphamidon	$y = 87539.0x - 3583.2$	0.04 - 8.0	0.9996	0.6	2
Parathion-methyl	$y = 126837.3x + 59119.6$	0.04 - 8.0	0.9992	1.5	5
Fenitrothion	$y = 142765.6x + 5339.5$	0.04 - 8.0	0.9991	0.6	2
Chlorpyrifos	$y = 124992.2x - 1525.7$	0.04 - 8.0	0.9999	0.6	2
Parathion	$y = 106831.7x - 1457.8$	0.04 - 8.0	0.9988	0.3	1
Isocarbophos	$y = 43850.4x + 2731.0$	0.04 - 8.0	0.9992	1.5	5
Triazophos	$y = 83460.8x + 1868.8$	0.08 - 8.0	0.9993	0.3	1
Bifenthrin	$y = 674898.0x + 105249.8$	0.08 - 12.0	0.9981	0.6	2
Fenprothrin	$y = 113761.3x - 5171.2$	0.08 - 12.0	0.9989	0.8	3
Cyhalothrin	$y = 134857.1x - 7298.0$	0.08 - 12.0	0.9987	1.2	4
Cypermethrin	$y = 21603.2x - 4128.1$	0.08 - 12.0	0.9994	0.8	3
Fenvalerate	$y = 179185.7x - 6305.2$	0.08 - 12.0	0.9999	0.6	2
Deltamethrin	$y = 126551.2x + 14310.8$	0.08 - 12.0	0.9998	0.6	2

y : peak area; x : mass concentration of pesticide, mg/L.

2.5 方法的精密度和准确度

以大白菜和苹果为试验样品进行加标回收试验,其中联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯的加标水平为 0.04、0.1、0.8 mg/kg,其余农药的加标水平为 0.02、0.05、0.4

mg/kg。按照 1.3 节样品前处理方法进行处理,每一水平分别做 6 份平行试验,计算平均回收率和相对标准偏差(RSD)。结果表明,22 种农药的加标回收率为 70.5%~107.5%,RSD 为 2.1%~8.7%(见表 3)。

表 3 大白菜和苹果样品中 22 种农药残留的加标回收率及其相对标准偏差(n=6)
Table 3 Recoveries and their relative standard deviations (RSDs) of 22 pesticides spiked in Chinese cabbage and apple samples (n=6)

Pesticide	Spiked/ (mg/kg)	Found/ (mg/kg)	Recovery/ %	RSD/ %	Pesticide	Spiked/ (mg/kg)	Found/ (mg/kg)	Recovery/ %	RSD/ %
Methamidophos	0.02	0.0149	74.5	6.5	Fenitrothion	0.02	0.0202	101	6.3
	0.05	0.0438	87.6	3.3		0.05	0.0408	81.6	8.2
	0.4	0.362	90.5	7.1		0.4	0.378	94.5	3.5
Dichlorvos	0.02	0.0183	91.5	7.2	Chlorpyrifos	0.02	0.0215	107.5	6.8
	0.05	0.0508	101.6	3.9		0.05	0.0473	94.6	5.5
	0.4	0.375	93.8	4.3		0.4	0.394	98.5	2.3
Acephate	0.02	0.0165	82.5	4.2	Parathion	0.02	0.0183	91.5	6
	0.05	0.0384	76.8	5.3		0.05	0.0512	102.4	7.5
	0.4	0.372	93	6.6		0.4	0.395	98.8	5.3
Methomyl	0.02	0.0181	90.5	6.1	Isocarbophos	0.02	0.0173	86.5	8.7
	0.05	0.0432	86.4	7.9		0.05	0.0452	90.4	4.3
	0.4	0.185	92.5	4.6		0.4	0.417	104.3	6.1
Omethoat	0.02	0.0171	85.5	8.1	Triazophos	0.02	0.0205	102.5	3.1
	0.05	0.0449	89.8	3.7		0.05	0.0478	95.6	5.5
	0.4	0.365	91.3	5.3		0.4	0.373	93.3	6.2
Propoxour	0.02	0.0153	76.5	8.2	Bifenthrin	0.04	0.0345	86.3	4.8
	0.05	0.0427	85.4	5.1		0.1	0.0932	93.2	7.5
	0.4	0.313	78.3	6.6		0.8	0.785	98.1	3.2
Phorate	0.02	0.0193	96.5	7.4	Fenpropathrin	0.04	0.0318	79.5	7.1
	0.05	0.0443	88.6	8.7		0.1	0.0913	91.3	4.5
	0.4	0.413	103.3	5.3		0.8	0.718	89.8	3.6
Carbofuran	0.02	0.0141	70.5	8.6	Cyhalothrin	0.04	0.0423	105.8	2.6
	0.05	0.0391	78.2	4.7		0.1	0.103	103	5.8
	0.4	0.335	83.8	6.1		0.8	0.756	94.5	4.2
Disulfoton	0.02	0.0181	90.5	6.9	Cypermethrin	0.04	0.0418	104.5	6.7
	0.05	0.0506	101.2	4.3		0.1	0.0926	92.6	4.3
	0.4	0.368	92	5.7		0.8	0.773	96.6	3.2
Phosphamidon	0.02	0.0159	79.5	7.1	Fenvalerate	0.04	0.0357	89.3	7.3
	0.05	0.0412	82.4	4.6		0.1	0.0906	90.6	5.1
	0.4	0.365	91.3	8.6		0.8	0.813	101.6	3.3
Parathion-methyl	0.02	0.0184	92	5.7	Deltamethrin	0.04	0.0405	101.3	6.5
	0.05	0.0456	91.2	6.5		0.1	0.0967	96.7	4.3
	0.4	0.391	97.8	2.9		0.8	0.764	95.5	2.1

2.6 实际样品的测定

利用本文建立的方法对从常州市场上抽检的 40 份蔬菜、水果样品进行了测定,其中菠菜、上海青、卷心菜、韭菜、大白菜、生菜各 4 份,油麦菜、豇豆、苋菜、茄子、青椒、西红柿、苹果、雪梨各 2 份。结果表明:其中 1 份菠菜中检出对硫磷,含量为 0.045 mg/kg; 1 份上海青和 1 份油麦菜中检出氧化乐果,含量分别为 0.037、0.018 mg/kg; 1 份豇豆中检出联苯菊酯,含量为 0.073 mg/kg; 1 份韭菜中检出氯氟菊酯,含量为 0.124 mg/kg; 其他样品中未检测到

目标成分。

3 结论

本文采用加速溶剂萃取与在线 GPC-GC-MS 联用技术建立了蔬菜、水果中多类、多种农药残留同时测定的分析方法。加速溶剂萃取(ASE)具有溶剂用量少、快速、提取效率高等优势;GPC-GC-MS 一方面进一步去除了经 ASE 提取未去除尽的干扰物质,确保了方法的可靠性和有效性,另一方面把 GPC 净化和 GC-MS 分析检测合二为一,实现了自动化,大大

提高了分析准确度和检测效率,节约了检测时间和成本及大量人力、物力,非常适合食品安全风险监测农药残留类项目的快速检测。

参考文献:

- [1] González-Rodríguez R M, Rial-Otero R, Cancho-Grande B, et al. *J Chromatogr A*, 2008, 1196/1197: 100
- [2] Kaushik G, Satya S, Naik S N. *Food Res Int*, 2009, 42: 26
- [3] Wu G, Bao X X, Zhao S H, et al. *Food Chem*, 2011, 126: 646
- [4] Latif Y, Sherazin S T H, Bhanger M I. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2011, 74: 2299
- [5] Wang Y, Jin H Y, Ma S C, et al. *J Chromatogr A*, 2011, 1218: 334
- [6] GB/T 5009. 218-2008
- [7] Tian S Q, Mao X H, Miao S, et al. *Chinese Journal of Chromatography* (田绍琼, 毛秀红, 苗水, 等. 色谱), 2012, 30(1): 14
- [8] Yu R P, Hu Z Y, Ye M L, et al. *Chinese Journal of Chromatography* (虞锐鹏, 胡忠阳, 叶明立, 等. 色谱), 2012, 30(4): 409
- [9] Lü H Q, Shou L F, Huang L, et al. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis* (吕惠卿, 寿林飞, 黄亮, 等. 药物分析杂志), 2010, 30(3): 491
- [10] Cho S K, El-Aty A M A, Park Y S, et al. *Biomed Chromatogr*, 2007, 21(6): 602
- [11] Schäfer R B, Mueller R, Brack W, et al. *Chemosphere*, 2008, 70: 1952
- [12] Sanyal D, Rani A, Alam S. *J Environ Sci Health, Part B*, 2009, 44(7): 706
- [13] Mukherjee I, Gopal M. *J Chromatogr A*, 1996, 754: 33
- [14] Saito K, Sjödin A, Sandau C D, et al. *Chemosphere*, 2004, 57(5): 373
- [15] Rossi S, Dalpero A P, Ghini S, et al. *J Chromatogr A*, 2001, 905: 223
- [16] Liu L B, Hashi Y, Qin Y P, et al. *J Chromatogr A*, 2007, 845: 61
- [17] Schenzler C, Their H P. *Food Addit Contam*, 2001, 18(10): 875
- [18] Dai B, Jin H Y, Zhang H F, et al. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis* (戴博, 金红宇, 张华峰, 等. 药物分析杂志), 2011, 31(3): 558
- [19] Xie W P, Ouyang Y L, Huang Y Y, et al. *Chinese Journal of Chromatography* (谢维平, 欧阳燕玲, 黄盈煜, 等. 色谱), 2010, 28(4): 388
- [20] Beyer A, Biziuk M. *Food Chem*, 2008, 108: 669
- [21] Sheng Z H, Wu J J, Lu L, et al. *Chinese Archives of Traditional Chinese Medicine* (盛振华, 吴君金, 卢林, 等. 中华中医药学刊), 2011, 29(8): 1856
- [22] Lehotay S J, Son K A, Kwon H, et al. *J Chromatogr A*, 2010, 1217: 2548
- [23] Shen P, Pan L, Peng J, et al. *Practical Preventive Medicine* (沈平, 潘磊, 彭进, 等. 实用预防医学), 2011, 18(9): 1756