

# QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定果蔬中 乙烯菌核利及其代谢物的残留量

谢建军\*, 侯颖烨, 曾广丰, 王璐, 李菊

(广州海关技术中心, 广东广州 510623)

**摘要:** 建立了改进的 QuEChERS 方法结合气相色谱/质谱 (GC/MS) 法快速测定果蔬中乙烯菌核利及其代谢物 3,5-二氯苯胺残留量的方法。研究改良了 QuEChERS 方法中吸附剂的种类和用量, 用乙酸乙酯提取番茄、黄瓜、生菜、芹菜、柑橘和葡萄中乙烯菌核利及其代谢物残留, 经乙二胺-N-丙基硅烷 (PSA) 粉 80 mg、石墨化碳黑 (GCB) 粉 50 mg 吸附杂质净化后, GC/MS 外标法定量。结果表明, 乙烯菌核利及其代谢物 3,5-二氯苯胺在 0.02~0.25  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的质量浓度范围内呈线性关系, 相关系数为 0.997 和 0.998。乙烯菌核利及其代谢物在番茄、黄瓜、生菜、芹菜、柑橘和葡萄中的添加水平为 0.05~3.0 mg/kg 时平均回收率范围均处于 81.67%~113.33% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 小于 9.47%, 方法的检出限 (LOD, S/N=3) 乙烯菌核利在 4.2~15.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间, 3,5-二氯苯胺在 6.3~17.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间。本方法具有快速、简便、灵敏等特点, 能满足果蔬中残留乙烯菌核利及其代谢物的检测要求。

**关键词:** QuEChERS; 气相色谱/质谱 (GC/MS); 乙烯菌核利; 3,5-二氯苯胺; 残留

文章编号: 1673-9078(2021)09-313-318

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.9.0012

## QuEChERS-Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry for the Determination of Vinclozolin and Its Metabolite Residues in Fruits and Vegetables

XIE Jian-jun\*, HOU Ying-ye, ZENG Guang-feng, WANG Lu, LI Ju

(Guangzhou Customs Technology Center, Guangzhou 510623, China)

**Abstract:** An improved QuEChERS method combined with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) method was established for the rapid determination of vinclozolin and its metabolite, 3,5-dichloroaniline residue, in fruits and vegetables. This research improved the type and amount of adsorbent in QuEChERS method. Vinclozolin and its metabolite residues in tomatoes, cucumbers, lettuce, celery, citrus and grapes were extracted with ethyl acetate. The extract was purified using 80 mg of PSA and 50 mg of GCB to remove impurities *via* adsorption, before quantification by GC/MS with external standards. The results showed that vinclozolin and its metabolite 3,5-dichloroaniline showed a linear relationship in the mass concentration range of 0.02~0.25 mg/mL, with the correlation coefficients as 0.997 and 0.998 respectively. The average recovery range of vinclozolin and its metabolite in tomatoes, cucumbers, lettuce, celery, citrus and grapes was between 81.67% and 113.33% at the spiked level of 0.05~3.0 mg/kg, with the relative standard deviations (RSDs) less than 9.47%. The limits of detection (LOD, S/N=3) were between 4.2 and 15.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for vinclozolin, and between 6.3 and 17.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for 3,5-dichloroaniline. This method is rapid, simple and sensitive, and can meet the detection requirements of residual vinclozolin and its metabolites in fruits and vegetables.

**Key words:** QuEChERS; gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS); vinclozolin; 3,5-dichloroaniline; residues

引文格式:

谢建军,侯颖烨,曾广丰,等.QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定果蔬中乙烯菌核利及其代谢物的残留量[J].现代食品科技, 2021,37(9):313-318

XIE Jian-jun, HOU Ying-ye, ZENG Guang-feng, et al. QuEChERS-gas chromatography tandem mass spectrometry for the determination of vinclozolin and its metabolite residues in fruits and vegetables [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(9): 313-318

收稿日期: 2021-01-06

基金项目: 海关技术规范标准制定项目 (2019B112)

作者简介: 谢建军 (1972-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 食品安全与质量检测, E-mail: jianjunxj@126.com

乙烯菌核利 (vinclozolin) 是一种广谱、保护性和触杀型杀菌剂, 广泛应用于防治水果、蔬菜上的真菌病害。但是, 动物毒理实验表明乙烯菌核利是一种环境抗雄激素, 能够导致雄性生殖器官异常或雄性雌性化, 其中存在威胁人体健康主要是其代谢物 3,5-二氯苯胺 (3,5-dichloroaniline) [1-5]。

GB 2763《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中对乙烯菌核利的最大残留限量 (MRL) 有明确规定, 且均是以乙烯菌核利和其代谢物 3,5-二氯苯胺的总和计算<sup>[6]</sup>。目前, 蔬菜和水果可参照 NY/T 761《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》方法测定, 谷粮参照 GB 23200.9《食品安全国家标准 粮谷中 475 种农药及相关化学品残留量测定 气相色谱-质谱法》方法测定<sup>[7,8]</sup>。这两个标准都是多农残检测方法, 有机溶剂用量多, 前处理复杂, 耗时长; 且标准中没有建立 3,5-二氯苯胺的检测方法。国内外也有部分文献报道使用气相色谱仪<sup>[9-11]</sup>、气相色谱-质谱联用仪<sup>[12,13]</sup>、液相色谱仪<sup>[14-17]</sup>测定植物源性食品中乙烯菌核利残留量; 但这些文献报道中均未对乙烯菌核利的代谢物 3,5-二氯苯胺残留量检测进行研究<sup>[9-14]</sup>。

因此, 本文在 QuEChERS 方法的基础上<sup>[18,19]</sup>, 通过对 2 种提取溶剂和 5 种净化吸附剂筛选, 确定了乙酸乙酯提取, PSA 粉 80 mg、GCB 粉 50 mg 组合吸附剂净化, 建立了同时检测水果蔬菜中乙烯菌核利及其代谢物 3,5-二氯苯胺残留的气相色谱/质谱 (GC/MS) 检测方法。该方法的前处理简便、快速、便捷, 可满足果蔬中乙烯菌核利和 3,5-二氯苯胺的定性和定量检测。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 7890A 气相色谱仪、5973C 质谱仪, 美国 Agilent 公司; IKA MS 3 basic 涡旋振荡器, 德国 IKA 公司; Turbovap LV 氮气吹干浓缩仪, 美国 Zymark 公司; Heidolph promax 2020 水平振荡仪, 德国 Heidolph 公司; 台式离心机, 德国 Sigma 公司; Milli-Q 超纯水仪, 美国 Millipore 公司。

乙腈和乙酸乙酯为色谱纯, 无水硫酸镁、氯化钠均为分析纯。PSA (乙二胺-N-丙基硅烷, 粒度 40~63  $\mu\text{m}$ ) 粉购于 CNW Technologies 公司; C18 (40~60 目)、石墨化碳黑 (GCB, 120~400 目)、中性氧化铝粉 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 100~200 目)、碳纳米净化粉 (NANO, 纳米级) 均购于北京振翔工贸有限公司; 乙烯菌核利标准品有效成

分含量大于 99.5%, 3,5-二氯苯胺标准品有效成分含量大于 99.9%, 均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司。

番茄、黄瓜、生菜、芹菜、柑橘和葡萄样品购自当地超市。

### 1.2 标准溶液的配制

准确称取适量乙烯菌核利及其代谢物 3,5-二氯苯胺标准品, 分别置于 25 mL 容量瓶中, 用乙酸乙酯溶解并定容, 分别配制成 1.0 g/L 的标准储备液, -18  $^{\circ}\text{C}$  冰箱中保存。使用前根据需要将标准储备液稀释成适当浓度的标准工作液, 现配现用。

### 1.3 样品处理

#### 1.3.1 提取

称取水果蔬菜类试样 10 g (精确至 0.01 g) 于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 乙酸乙酯, 涡旋 1 min 后, 加入 4.0 g 无水硫酸镁、1.0 g 氯化钠, 迅速摇匀混合, 置于水平振荡器中振荡 15 min, 以 10000 r/min 离心 5 min, 待净化。

#### 1.3.2 净化

取上述 1 mL 上清液, 将上清液置于 1.5 mL 高速离心管中, 加入 80 mg PSA 和 50 mg GCB 粉, 涡旋 1 min, 以 12000 r/min 离心 5 min 后, 过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜于进样瓶中, 注入气相色谱-质谱联用仪分析。

### 1.4 色谱与质谱条件

#### 1.4.1 气相色谱 (GC) 条件

色谱柱: Agilent DB-5ms 毛细管柱, 30 m $\times$ 0.25 mm (i.d.), 0.25  $\mu\text{m}$ ; 升温程序: 初始温度 70  $^{\circ}\text{C}$  保持 1.5 min, 以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  速率升至 160  $^{\circ}\text{C}$ , 再以 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 280  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 5.0 min, 总运行时间 21.5 min; 进样口温度: 270  $^{\circ}\text{C}$ ; 载气: 氦气 (99.999% 以上), 流速 1.2 mL/min; 进样量: 1.0  $\mu\text{L}$ ; 进样模式: 脉冲无分流进样; 溶剂延迟时间: 5 min。

#### 1.4.2 质谱 (MS) 条件

离子源: 电子轰击源 (EI); 离子源温度: 230  $^{\circ}\text{C}$ ; 电离能量: 70 eV; 传输线温度: 280  $^{\circ}\text{C}$ , 扫描方式: 选择离子监测 (SIM), 选择离子 (\*为定量离子, 若有干扰, 不同样品的定量离子可以从其他定性离子中选择): 212\*/198/285 (乙烯菌核利), 161\*/163/134 (3,5-二氯苯胺)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附剂的选择优化

### 2.1.1 吸附剂的种类选择

QuEChERS 文献报道方法使用的吸附剂种类主要有 PSA、C18 和 GCB, 为了考察吸附剂对乙烯菌核利和 3,5-二氯苯胺吸附情况, 本实验采用回收试验法筛选吸附剂的种类和用量。分别称取 PSA、C18、GCB、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NANO 粉于 1.5 mL 高速离心管中, 其中 PSA、C18、GCB 吸附剂称取 50 mg、80 mg、100 mg 三个水平, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NANO 粉吸附剂称取 20 mg、50 mg、100 mg 三个水平, 每支离心管中分别加入 0.1 mg/L 的乙烯菌核利和 3,5-二氯苯胺混合标准溶液 1.0 mL, 涡旋 1 min, 静置 10 min 后, 以 12000 r/min 离心 10 min, 取上清液过 0.22 μm 滤膜于进样瓶中, GC/MS 上机分析。试验结果表明, 纳米型吸附净化剂 NANO 对 3,5-二氯苯胺的吸附性较强, 回收率损失较大, 最高只有 45.80%; 中性氧化铝粉 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 对乙烯菌核利的回收率稍偏高, 最高达 135.31%, GCB 用量为 80 mg 和 100 mg 时对 3,5-二氯苯胺的影响较大回收率只有 46.23%和 37.27%。PSA、C18 和 50 mg 的 GCB 对 3,5-二氯苯胺和乙烯菌核利的吸附回收率都在 85.45~122.28%之间, 结果见图 1。综合考虑 GCB 对样品中极性和非极性的干扰物有极高的吸附能力, 对去除植物中色素有十分显著的效果; PSA 对植物源样品基质中的有机酸、色素、糖类等都有较好的净化作用。因此, 选择 PSA、C18、GCB 作为吸附净化剂进行吸附剂用量的方法研究。

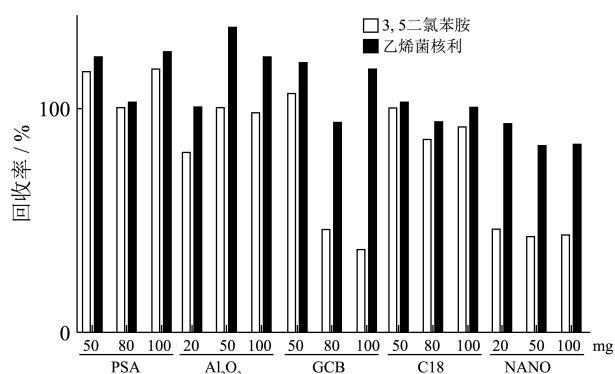


图 1 不同重量 5 种吸附净化剂的回收率

Fig.1 Recoveries (%) of vinclozolin and its metabolite treated with five different sorbents at a series of weights

### 2.1.2 吸附剂的用量确定

蔬菜水果种类多, 有的品种颜色较深, 有的有挥发性成分, 所以使用 QuEChERS 法进行提取和净化时还是要考虑两种或多种吸附净化剂组合使用, 才可以较好的除去样品中的色素、脂肪酸等干扰仪器分析的物质。在 2.1.1 的试验结果基础上确定了 80 mg PSA、50 mg GCB、50 mg C18 的吸附剂种类并对这几种吸附剂进行组合 I (PSA 80 mg、GCB 50 mg), II (PSA

80 mg、C18 50 mg), III (GCB 50 mg、C18 50 mg), IV (PSA 80 mg、GCB 50 mg、C18 50 mg), 进行加标回收实验。实验结果表明复配组合 I-IV 都可以满足实验回收率的要求, 四种复配净化剂的回收率都在 94.57%~112.57% 之间, 结果见图 2。并通过使用菜心提取液进行实际样品的净化, 发现 I 和 IV 吸附剂净化效果良好, 净化后的提取液几乎无颜色。综合考虑净化效果、成本、便捷性, 选择 I 号 80 mg PSA 和 50 mg GCB 确定为最终实验的复配吸附净化剂的种类和用量。

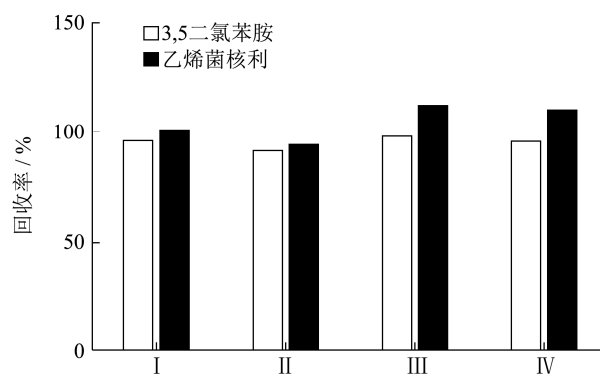


图 2 复配吸附净化剂的标准添加回收率

Fig.2 Average recoveries (%) of vinclozolin and its metabolite treated with four different sorbents

## 2.2 提取溶剂的筛选

原 QuEChERS 法使用的提取溶剂为乙腈, 相对于多农残检测, 乙腈是萃取范围较宽的溶剂。通过比较乙腈和乙酸乙酯的提取效果, 结果表明乙酸乙酯和乙腈的提取效果都很好, 乙烯菌核利的回收率分别为 98.30% 和 94.07%, 3,5-二氯苯胺的回收率分别为 82.79% 和 94.07%。综合考虑, 使用乙酸乙酯作为提取溶剂, 简化了试验操作; 如果用乙腈提取, 上 GC/MS 仪器分析前还需用氮吹将转换溶剂, 增加了实验步骤。因此, 本方法使用乙酸乙酯作为水果蔬菜中乙烯菌核利和 3,5-二氯苯胺残留的提取溶剂。

## 2.3 基质效应的消除

由于蔬菜、水果在前处理中会带入一些物质干扰仪器的分析, 导致出现基质效应。用纯乙酸乙酯配制标准工作曲线进行添加回收实验进行定量时, 发现乙烯菌核利和 3,5-二氯苯胺残留测定值明显偏高, 出现正的基质效应, 用空白样品净化后基质配制标准工作曲线进行定量, 回收率在正常范围之内。因此, 为了消除基质效应的干扰, 本方法使用样品空白净化后基体配制标准工作曲线进行定量。

## 2.4 优化后的 QuEChERS 法确定

表 1 乙烯菌核利及其代谢物的保留时间、质谱参数、线性方程和相关系数

Table 1 Retention times, GC/MS parameters, linear equations and r<sup>2</sup> of vinclozolin and its metabolite

Analytes	Retention times/min	Quantitative ions (m/z)	Qualitative ions (m/z)	Linear equations	r <sup>2</sup>
vinclozolin	13.804	212	198 285	Y=13.58x-37.85	0.997
3,5-dichloroaniline	9.681	161	163 134	Y=3.071x+10.85	0.998

通过上述实验确定了QuEChERS方法中的提取溶剂, 吸附净化剂的种类和用量, 本部分通过实际空白样品的添加回收实验再次确定了优化后QuEChERS方法。优化后的QuEChERS法确定为: 以乙酸乙酯做为提取溶剂, 以80 mg PSA和50 mg GCB为吸附剂做混合型分散固相萃取。为了进一步验证前处理方法, 称取了10.0 g的菜心样品, 准确加入提取溶剂乙酸乙酯10 mL, 加入萃取盐包(4.0 g无水硫酸镁和1.0 g氯化钠); 手动摇匀防止结块, 水平振荡10~15 min, 10000 r/min离心5 min, 取上清液1.0 mL于装有I净化剂的1.5 mL离心管中, 涡旋2~5 min, 12000 r/min高速离心, 然后用0.22 μm有机滤膜过滤后装于1.5 mL进样瓶, 上GC/MS分析。采用上述优化后的QuEChERS方法对菜心基质做提取净化的回收率实验, 3,5-二氯苯胺的平均加标回收率为98.77%, 乙烯菌核利平均加标回收率为106.26%。实验结果表明优化后的QuEChERS方法提取、净化效果优良, 完全可以满足乙烯菌核利和3,5-二氯苯胺残留检测; GC/MS色谱图也表明该种前处理方法谱图杂峰少, 基线噪声低, 峰型好。

### 2.5 标准曲线及检出限

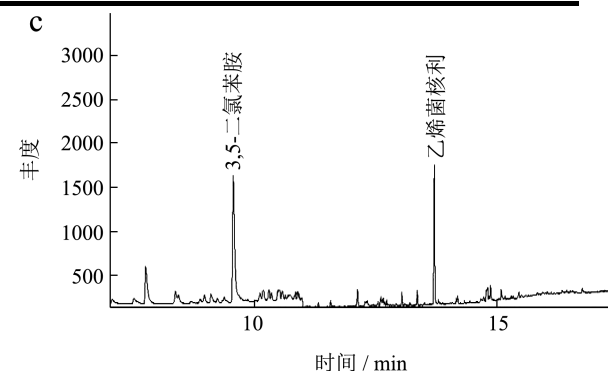
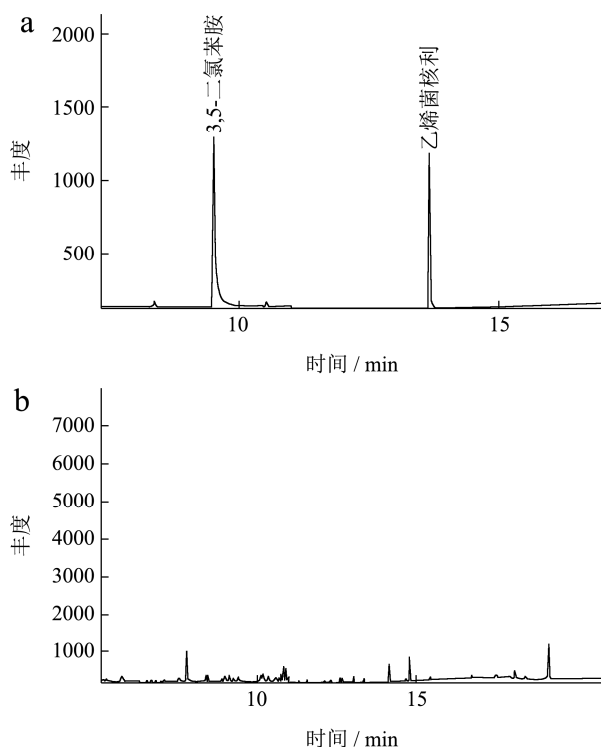


图 3 乙烯菌核利及其代谢物标准 (a, 0.1 mg/kg)、番茄空白样品 (b) 和添加 0.1 mg/kg 标准的番茄样品 (c) 总离子流图

Fig.3 Total ion chromatograms of vinclozolin and its metabolite standards (a, 0.1 mg/kg), tomato blank (b) and tomato spiked with standards (c, 0.1 mg/kg)

采用空白基质溶液配制乙烯菌核利和 3,5-二氯苯胺杀菌剂混合标准工作液, 配制成浓度分别为 0.02、0.05、0.1、0.2、0.25 mg/L 的标准工作溶液, 按 1.4 中 GC/MS 条件进样测定。以峰面积 Y 为纵坐标, 质量浓度 X (mg/L) 为横坐标, 绘制标准工作曲线, 得到其相关线性方程。结果表明, 乙烯菌核利和 3,5-二氯苯胺在 0.02~0.25 mg/L 范围内线性关系良好, 相关系数 r<sup>2</sup> 分别为 0.997 和 0.998, 方法的检出限 (LOD, S/N=3) 乙烯菌核利在 4.2~15.5 μg/kg 之间, 3,5-二氯苯胺在 6.3~17.6 μg/kg 之间。现以生菜空白基质配制的标准曲线线性方程和相关系数见表 1, 乙烯菌核利和 3,5-二氯苯胺标准的总离子流图见图 3a。

### 2.6 方法的回收率及精密度

按照 1.3 提取和净化步骤, 测定方法的回收率和精密度。选取黄瓜、生菜、芹菜、柑橘和葡萄空白样品中分别添加 0.05、0.5、1.0 mg/kg (上机时根据线性方程范围进行适当的稀释) 三个水平的标准, 番茄添加水平为 0.05、1.5、3.0 mg/kg, 每个添加水平平行实验 6 次, 计算其平均回收率和相对标准偏差, 结果见表 2。结果表明, 乙烯菌核利及其代谢物的平均回收率均处于 81.67%~113.33%之间, 相对标准偏差均小于 9.47%。选取番茄空白样品和添加 0.10 mg/kg 乙烯菌核利及其代谢物标准的番茄加标样品总离子流图见图 3b, 3c。

表2 几种蔬菜和水果中乙烯菌核利及其代谢物不同添加水平的实测值、回收率、相对标准偏差、最低检出限 (n=6)

Table 2 Measured values, average recoveries, RSDs and LOD of vinclozolin and 3,5-dichloroaniline standards spiked in different vegetables and fruits (n=6)

Matrix	Standard dosage/(mg/kg)	vinclozolin				3,5-dichloroaniline			
		Measured value/(mg/kg)	Average Recovery/%	RSD/%	LOD/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Measured value/(mg/kg)	Average Recovery/%	RSD/%	LOD/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
Tomato	0.05	0.04	81.67	2.76		0.05	96.00	6.08	
	1.5	1.39	92.52	6.56	8.2	1.30	86.93	4.71	12.8
	3.0	2.81	93.63	5.25		2.77	92.32	5.24	
Cucumber	0.05	0.05	96.33	3.95		0.05	104.00	4.46	
	0.5	0.53	106.10	3.48	8.3	0.42	84.13	2.03	10.6
	1.0	1.03	103.12	0.74		0.96	95.75	6.52	
Lettuce	0.05	0.06	113.33	6.13		0.05	102.67	7.58	
	0.5	0.46	92.60	3.08	4.2	0.43	85.20	9.18	6.3
	1.0	1.04	103.62	7.36		0.94	94.33	6.86	
Celery	0.05	0.05	90.67	2.73		0.05	90.33	3.89	
	0.5	0.51	101.27	6.60	15.5	0.44	87.83	6.99	17.6
	1.0	1.07	106.98	4.57		0.92	91.77	6.63	
Orange	0.05	0.05	100.67	9.47		0.05	90.00	7.46	
	0.5	0.44	88.63	8.06	6.3	0.46	91.63	7.72	12.1
	1.0	0.94	93.73	5.16		0.84	84.25	4.27	
Grape	0.05	0.05	107.00	4.25		0.05	96.00	4.61	
	0.5	0.44	87.20	6.22	7.7	0.48	95.93	7.83	14.0
	1.0	0.93	93.23	5.39		0.89	88.62	4.55	

## 2.7 实际样品的测定

用改良后的 QuEChERS 法检测了在广州市农贸市场随机购买的菠菜、芥蓝、草莓等 15 种蔬菜和水果样品,检测结果显示这 15 种蔬菜和水果中乙烯菌核利和 3,5-二氯苯胺均未检出。

## 3 结论

本文用改进的 QuEChERS 方法结合 GC/MS 法建立了果蔬中乙烯菌核利及其代谢物 3,5-二氯苯胺残留量的测定方法。样品经乙酸乙酯提取,80 mg PSA 粉和 50 mg GCB 粉吸附杂质净化后,用 GC/MS 外标法定量。结果表明乙烯菌核利及其代谢物 3,5-二氯苯胺在番茄、黄瓜、生菜、芹菜、柑橘和葡萄中添加水平为 0.050~3.00 mg/kg 时,平均回收率范围均处于 81.67%~113.33%之间,相对标准偏差(RSD)小于 9.47%,检出限(LOD,生菜)分别为 4.2 和 6.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。本方法具有灵敏、快速、简便等特点,能满足新鲜蔬菜和水果中乙烯菌核利及其代谢物 3,5-二氯苯胺的残留检测要求。

## 参考文献

- [1] 王惠萍,徐斯凡.环境抗雄激素乙烯菌核利的生殖毒性研究进展[J].环境与健康杂志,2012,29(9):861-863  
WANG Hui-ping, XU Si-fan. Environmental antiandrogen: reproductive toxicity of fungicide vinclozolin [J]. Journal of Environment and Health, 2012, 29(9): 861-863
- [2] Julian B, Laurent D, Elisabeth P. Biotransformation of vinclozolin in rat precision-cut liver slices: comparison with *in vivo* metabolic pattern [J]. J Agric Food Chem, 2008, 56: 4832-4839
- [3] Kavlock R, Cummings A. Mode of action: inhibition of androgen receptor function-vinclozolin-induced malformations in reproductive development [J]. Crit Rev Toxicol, 2005, 35: 721-726
- [4] Keyang Wu, Yang Li, Peipei Pan, et al. Gestational vinclozolin exposure suppresses fetal testis development in rats [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 203(15): 111053
- [5] 邓大鹏,岳永德,花日茂,等.乙烯菌核利在环境中的降解与

- 转化研究进展[J].安徽农业大学学报,2003,3:255-258
- DENG Da-peng, YUE Yong-de, HUA Ri-mao, et al. Research progress on degradation and transformation of vinclozolin in environment [J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2003, 3: 255-258
- [6] GB 2763-2019. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S]
- GB 2763-2019. National Food Safety Standard-Maximum Residue Limits for Pesticides in Food [S]
- [7] 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]
- NY/T 761-2008. Pesticides Multiresidue Screen Methods for Determination of Organophosphorus Pesticides, Organochlorine Pesticides, Pyrethroid Pesticides and Carbamate Pesticides in Vegetables and Fruits [S]
- [8] GB 23200.9-2016. 食品安全国家标准 粮谷中 475 种农药及相关化学品残留量测定气相色谱-质谱法[S]
- GB 23200.9-2016. National Food Safety Standards, Determination of 475 Pesticides and Related Chemicals Residues in Grains Gas Chromatography-mass Spectrometry [S]
- [9] 王朝杰,李倩,胡玉霞,等.固相萃取-毛细管气相色谱法测定蔬菜中 14 种有机氯类农药残留量分析[J].现代农业科技, 2016,5:137-139
- WANG Chao-jie, LI Qian, HU Yu-xia, et al. Study on determination of 14 organochlorine pesticide residuals in vegetables by solid-phase extraction and capillary gas chromatography [J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2016, 5: 137-139
- [10] 陈星宇.气相色谱法检测有机氯农药的条件优化[J].质量技术监督研究,2016,1:15-21
- CHEN Xing-Yu. Detection of organochlorine pesticides by gas chromatography with optimized parameters [J]. Quality and Technical Supervision Research, 2016, 1: 15-21
- [11] 黄何何,方恩华,罗佳,等.气相色谱法测定果蔬中 3 种噁唑类杀菌剂的残留量[J].福建分析测试,2012,21(4):31-36
- HUANG He-he, FANG En-hua, LUO Jia, et al. Determination of residues of three kinds of oxazole in fruits and vegetables using gas chromatography [J]. Fujian Analysis & Testing, 2012, 21(4): 31-36
- [12] 谢建军,陈捷,李菊,等.改良 QuEChERS 法结合气相色谱串联质谱测定果蔬中 20 种杀菌剂[J].食品安全质量检测报, 2013,4(1):82-88
- XIE Jian-jun, CHEN Jie, LI Ju, et al. Determination of 20 kinds of fungicide residues in vegetables and fruits by gas chromatography-mass spectrometry combined modified QuEChERS method [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2013, 4(1): 82-88
- [13] 杜长春,方向丽,钱一华,等.气相色谱串联质谱法测定蔬菜水果中的 30 种农药残留[J].安徽农学通报,2018,2(13):108-111
- DU Chang-chun, FANG Xiang-li, QIAN Yi-hua, et al. Determination of 30 pesticide residues in vegetables and fruits by gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2018, 2(13): 108-111
- [14] Margareta Sandahl, Erik Úlfsson, Lennart Mathiasson. Automated determination of vinclozoline at the ppb level in aqueous samples by a combination of microporous membrane liquid-liquid extraction and adsorption chromatography [J]. Analytica Chimica Acta, 2000, 424(1): 1-5
- [15] Anna Young, Guida Lai, Brian Hung, et al. Determination of trace chloroanilines in environmental water samples using hollow fiber-based liquid phase microextraction [J]. Chromatographia, 2011, 74(1-2): 83-88
- [16] 刘俊,厉晨皓,钟玉娟,等.固相萃取-高效液相色谱法测定蔬菜中三唑酮、百菌清和乙烯菌核利残留量[J].食品安全质量检测学报,2017,8(12):4798-4803
- LIU Jun, LI Chen-hao, ZHONG Yu-juan, et al. Determination of triadimefon, chlorthalonil and vinclozolin residues in vegetables by solid phase extraction-high performance liquid chromatography [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2017, 8(12): 4798-4803
- [17] 顾凯,李增和.高效液相色谱法测定乙烯菌核利的含量[J].农药,2012,51(1):42-43,59
- GU Kai, LI Zeng-he. Determination of active ingredient content in vinclozolin by HPLC [J]. Agrochemicals, 2012, 51(1): 42-43, 59
- [18] 侯雪,易盛国,韩梅,等.QuEChERS 法测定葡萄酒中乙烯菌核利方法研究[J].西南农业学报,2013,26(2):835-837
- HOU Xue, YI Sheng-guo, HAN Mei, et al. Determination of vinclozolin in wine with QuEChERS [J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2013, 26(2): 835-837
- [19] EN 15662-2008. Foods of Plant Origin-Determination of Pesticide Residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following Acetonitrile Extraction/Partitioning and Cleanup by Dispersive SPE-QuEChERS-method [S]