

QuEChERS结合GC-MS/MS检测大米中六六六和滴滴涕残留量的方法建立

彭星星^{1,2} 高海军^{1,2}

(1. 河南省食品和盐业检验技术研究院(河南省粮油饲料产品质量监督检验中心), 河南 郑州 450000; 2. 国家市场监督管理总局重点实验室(食品安全快速检测与智慧监管技术), 河南 郑州 450003)

摘要:【目的】建立一种 QuEChERS 结合气相色谱-质谱联用(GC-MS/MS)的检测方法,用于检测大米中六六六和滴滴涕的残留量。【方法】大米样品加水混匀,经乙腈醋酸溶液提取、PSA 和 C18 固相萃取净化、氮吹浓缩定容后,使用 GC-MS/MS 测定,内标法定量。【结果】4 种六六六和 4 种滴滴涕在质量浓度为 6.25~100.00 ng/mL 时线性关系较好,相关系数(R^2)均大于 0.999,检出限为 0.000 2~0.000 5 mg/kg,定量限为 0.000 5~0.002 0 mg/kg;基质加标回收率为 92.27%~98.76%,相对标准偏差(RSD)为 0.44%~1.88%;质控样品测试值均在真值范围内,考核样品的比对结果均为满意。【结论】该方法灵敏度高,重复性和准确性好,适用于大米中六六六和滴滴涕残留量的快速测定。

关键词:六六六;滴滴涕;QuEChERS;GC-MS/MS;大米

Determination of Residues of Hexachlorocyclohexanes and Dichlorodiphenyltrichloroethanes in Rice by QuEChERS Combined with GC-MS/MS

PENG Xingxing^{1,2} GAO Haijun^{1,2}

(1. Henan Institute of Food and Salt Industry Inspection Technology (Quality Supervision and Inspection Center of Grain, Oil and Feed Product in Henan Province), Zhengzhou 450000, China; 2. Key Laboratory of Food Safety Quick Testing and Smart Supervision Technology for State Market Regulation, Zhengzhou 450003, China)

Abstract: [Objective] To establish a method for the quantitative detection of residues of hexachlorocyclohexanes (BHCs) and dichlorodiphenyltrichloroethanes (DDTs) in rice by combining QuEChERS with gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). [Method] Rice samples were mixed with water and extracted with acetonitrile-acetic acid solution. The extracts were purified by PSA/C18 solid phase extraction. After high-speed centrifugation and concentration by nitrogen flushing, the samples were detected by GC-MS/MS, and the internal standard method was used for quantitation. [Result] Four BHCs and four DDTs showed excellent linearity within the mass concentration range of 6.25~100.00 ng/mL, with R^2 greater than 0.999. The limits of detection and quantitation were within the ranges of 0.000 2~0.000 5 mg/kg and 0.000 5~0.002 0 mg/kg, respectively. The average recovery rates of matrix addition were between 92.27% and 98.76%, and the relative standard deviations (RSD) were between 0.44% and 1.88%. Quality control samples for validation were detected by the established method, and the results were within the true value range. The comparison results of the samples participating in the assessment were all satisfactory. [Conclusion] The established method demonstrates high sensitivity, good repeatability, and

基金项目:河南省市场监督管理局2024年度科技计划项目(HNSCJGK202491)。

通信作者:彭星星(1989—),女,硕士,工程师,主要从事粮油食品检验研究。E-mail:568464200@qq.com

收稿日期:2023-09-18 修回日期:2023-11-17

high accuracy, being suitable for rapid determination of residues of BHCs and DDTs in rice.

Keywords: hexachlorocyclohexanes; dichlorodiphenyltrichloroethanes; QuEChERS; GC-MS/MS; rice

六六六和滴滴涕具有较强的杀虫活性,常用来杀灭农业害虫。然而,由于其化学性质稳定、难以降解,且具有致突变、致畸、致癌作用及显著的生物富集性,对人体健康和环境造成了严重危害^[1-5]。尽管我国已禁用六六六和滴滴涕 40 多年,但是由于其残效期较长,部分地区的土壤、水体和生物中仍存在一定的残留,导致农产品农药超标现象频发,严重危害到人民群众的健康。民为国基,谷为民命,粮食安全是国家安全的重要基础。大米作为日常主食,对其六六六和滴滴涕残留量的检测尤为重要。

GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[6]规定:谷物中六六六的最大残留限量(MRL)为 0.05 mg/kg;稻谷、麦类、旱粮类谷物中滴滴涕的 MRL 为 0.10 mg/kg,杂粮及成品粮中滴滴涕的 MRL 为 0.05 mg/kg。目前,农药残留检测的提取方法包括超声波提取法、振荡提取法、均质提取法、固相萃取法、索氏提取法及超临界流体萃取法等^[7-13];净化方法包括硫酸磺化法、液液萃取法(LLE)、凝胶渗透色谱净化法(GPC)和 QuEChERS 法等^[14-17];分析仪器包括气相色谱仪(GC)、高效液相色谱仪(HPLC)、GC-MS/MS 及高效液相色谱串联质谱仪等^[18-26]。

作者采用 QuEChERS 结合 GC-MS/MS 测定大米中六六六和滴滴涕的残留量。通过对比 GC 和 GC-MS/MS 的响应灵敏度,优化 GC-MS/MS 的气相色谱参数和质谱条件;比较 2 种前处理方法的回收率,并考察基质效应;最终通过建立标准曲线、分析加标回收率、测定质控样品和考核样品的残留量,建立一种快速、准确、高通量的测定大米中六六六和滴滴涕残留量的方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 材料

大米:郑州市大润发超市;大米质控样品:广州谱恩科学仪器有限公司;大米考核样品:中国检

验检疫科学研究院测试评价中心。大米样品均密封冷藏。

1.1.2 试剂

4 种六六六混合标准品溶液(100 μg/mL)、4 种滴滴涕混合标准品溶液(100 μg/mL):中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所;环氧七氯 B 标准溶液(100 μg/mL):农业农村部环境保护科研监测所;MgSO₄(分析纯):天津市风船化学试剂科技有限公司;冰乙酸(分析纯):天津市恒兴化学试剂制造有限公司;N-丙基乙二胺(PSA)、C18:青云实验耗材有限公司;乙腈、乙酸乙酯(色谱纯):北京迈瑞达科技有限公司。

1.2 仪器与设备

气相色谱-三重四极杆串联质谱联用仪:SCION TQ/456GC 型,德国布鲁克公司;气相色谱仪:7890B 型,美国安捷伦公司;电子分析天平:BS2000S 型,北京赛多利斯仪器系统有限公司;多管漩涡混合仪:A100250 型,月旭科技(上海)股份有限公司;台式高速离心机:TG16.5 型,上海卢湘仪离心机仪器有限公司;双功能水浴恒温振荡器:HZ-9212S 型,上海康华生化仪器制造有限公司;水浴氮吹仪:MTN-2800 型,上海旌派仪器有限公司;中央纯水装置:Centra R120 型,英国 ELGA 公司;高速全自动锤式旋风磨:XIBA-120 型,浙江伯利恒仪器设备有限公司。

1.3 试验条件

1.3.1 色谱条件

进样口温度为 250 °C,分流比为 10:1,色谱柱为 DB-5MS 毛细管型(60 m×0.25 mm×0.25 μm)。升温程序为:初始温度 170 °C 保持 1 min,以 20 °C/min 升温到 230 °C,再以 5 °C/min 升温到 240 °C,然后以 40 °C/min 升温到 280 °C,最后 280 °C 保持 6 min。

1.3.2 质谱条件

质谱参数设置见表 1。

1.4 试验方法

1.4.1 样品制备

称取空白大米样品 500 g,使用旋风磨将其

表1 质谱参数设置

Table 1 Parameter settings of mass spectrometer

项目	参数
载气	高纯氦气(纯度为99.999%)
离子源	EI 源
离子源温度	230 °C
接口温度	280 °C
碰撞气	高纯氦气(纯度为99.999%)
扫描方式	多反应监测(MRM)
电子能量	70 eV
溶剂延迟	5 min

粉碎,经 425 μm 的标准筛网过筛,确保样品全部通过筛网,将过筛样品放入广口瓶中密封保存。

1.4.2 样品前处理方法

1) QuEChERS 法:参考 GB 23200.113—2018^[27]的方法,称取 5 g 样品于离心管中,加入 10 mL 水涡旋混匀,再加入 15 mL 体积分数 99% 的乙腈-醋酸溶液,然后加入 1.5 g CH_3COONa 和 6 g MgSO_4 ,剧烈振荡后离心。称取 1.2 g MgSO_4 、0.4 g PSA、0.4 g C18 于离心管中,加入 8 mL 上清液,涡旋混匀后离心。吸取 2 mL 上清液,氮吹后加入 20 μL 环氧七氯 B 标准溶液和 1 mL 乙酸乙酯溶液,涡旋混匀后过 0.22 μm 有机滤膜。

2) 石油醚提取法:参照 GB/T 5009.19—2008^[28]的方法,称 2 g 样品,加入 20 mL 石油醚,振荡提取 30 min,经过滤、浓缩后定容至 5 mL,然后加入 0.5 mL 硫酸净化,振摇 0.5 min 后离心,取上清液待测。

1.4.3 标准溶液制备

用乙酸乙酯将环氧七氯 B 标准溶液稀释成质量浓度为 4 $\mu\text{g/mL}$ 的内标溶液。将六六六和滴滴涕混合标准品溶液稀释成质量浓度为 125.00 ng/mL 的混合标准工作液。取空白基质溶液经氮气吹干,于 5 个样品瓶中分别加入 50、100、200、400、800 μL 混合标准工作液,再分别加入 950、900、800、600、200 μL 乙酸乙酯,制得质量浓度分别为 6.25、12.50、25.00、50.00、100.00 ng/mL 的混合标准工作液。向每

个混合标准工作液中加入 20 μL 内标溶液,充分混匀。

1.4.4 重复性和准确性测定

采用建立的方法对大米粉中六六六和滴滴涕的重复性和准确性进行测定。准确称取 5.00 g 大米粉,分别按质量分数 0.02、0.10、0.50 mg/kg 添加标准品进行加标回收试验。同一加标水平下进行 6 次重复试验,计算平均回收率及 RSD。

1.4.5 实际样品测定

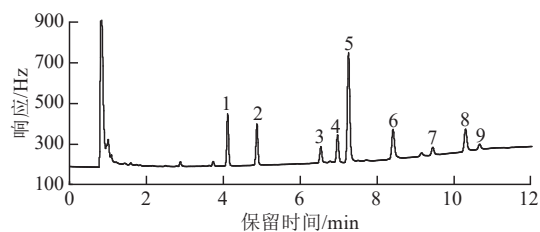
测定质控样品和考核样品中六六六和滴滴涕残留量,对测定结果和真值进行比较,以此来判断方法的准确性。

2 结果与讨论

2.1 检测仪器的选择

通过对比 GC 和 GC-MS/MS 的响应值差异,确定最优检测仪器。为避免基质效应干扰,采用大米空白基质配制标准品溶液,GC 和 GC-MS/MS 检测六六六和滴滴涕的色谱图见图 1~2,化合物的相关信息见表 2。

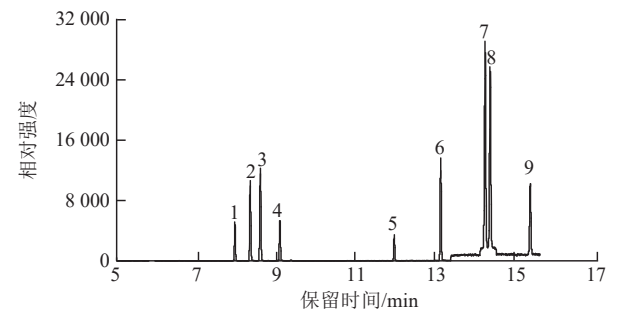
可以看出图 1 基线不平稳,有多个杂峰;图 2 基线平稳,无杂峰;且图 2 比图 1 峰型更尖锐,对称性更好。由信噪比结果可以看出,GC-MS/MS 比 GC 的信噪比更高,这表示 MRM 信号的相对强度更高,噪声抑制能力更强。GC 仅采用保留时间来定性容易造成假阳性的情况,且噪音较大;而 GC-MS/MS 进样噪音低、响应值高,且采用定性离子对来定性能有效避免出现假阳性的情况。因此,选择 GC-MS/MS 中 MRM 模式进行图谱数据的采集。



1— α -六六六;2— β -六六六;3— γ -六六六;4— δ -六六六;5—环氧七氯 B;
6— p,p' -DDE;7— p,p' -DDD;8— o,p' -DDT;9— p,p' -DDT。

图1 六六六和滴滴涕混合标准品溶液的气相色谱图

Fig. 1 GC chromatogram of the mixed standard solution of BHCs and DDTs



1— α -六六六;2— β -六六六;3— γ -六六六;4— δ -六六六;5—环氧七氯B;
6— p,p' -DDE;7— p,p' -DDD;8— o,p' -DDT;9— p,p' -DDT。

图2 六六六和滴滴涕混合标准品溶液的总离子流图

Fig. 2 Total ion chromatogram of the mixed standard solution of BHCs and DDTs

2.2 质谱条件的选择

质谱参数采取正离子模式,对六六六和滴滴涕在质荷比 50~500 采用全扫描模式(full scan)采集数据,得到总离子流图,使用谱库检索确定其保留时间。由于 4 种六六六和 4 种滴滴涕的出峰时间接近,未能完全分离。为了建立准确的测定方法并改善分离效果,对程序升温参数进行优化,优化后的条件见 1.3.2。在优化后的升温条件下,4 种六六六和 4 种滴滴涕实现了基线分离。另外,作者对 4 种六六六和 4 种滴滴涕组分的碰撞能量进行优化,以期得到最佳响应值(见表 2)。

表 2 GC 与 GC-MS/MS 测定六六六和滴滴涕的参数

Table 2 GC and GC-MS/MS parameters for determination of BHCs and DDTs

化合物名称	CAS 号	GC		GC-MS/MS		定量离子对	定量离子对碰撞电压/V	定性离子对	定性离子对碰撞电压/V
		保留时间/ min	信噪比	保留时间/ min	信噪比				
α -六六六	319-84-6	4.122	216.0	7.963	1 688.6	218.9~183.0	5	216.9~181.0	5
β -六六六	319-85-7	4.879	65.9	8.350	3 543.1	181.0~145.0	15	216.9~181.0	5
γ -六六六	58-89-9	6.550	158.9	8.594	3 849.6	181.0~145.0	15	216.9~181.0	5
δ -六六六	319-86-8	6.986	116.7	9.133	1 725.5	217.0~181.1	5	181.1~145.1	15
p,p' -DDE	72-55-9	8.412	128.2	13.138	4 384.4	246.1~176.2	30	315.8~246.0	15
p,p' -DDD	72-54-8	9.458	134.1	14.247	1 049.6	234.9~165.1	20	236.9~165.2	20
o,p' -DDT	30667-99-3	10.331	33.3	14.394	908.9	235.0~165.2	20	237.0~165.2	20
p,p' -DDT	50-29-3	10.676	81.8	15.377	334.8	235.0~165.2	20	237.0~165.2	20
环氧七氯 B	1024-57-3	7.265	454.8	11.994	1 118.3	352.8~262.9	15	354.8~264.9	15

2.3 前处理方法的选择

2 种前处理方法所得六六六和滴滴涕的回收率见图 3。2 种前处理方法中六六六和滴滴涕的回收率均高于 85%,满足回收率要求。QuEChERS 法所测 4 种六六六和 4 种滴滴涕的回收率(均高于 90%)均高于石油醚提取法。这是由于只有充分加水浸泡后才能把大米粉内部的农药提取出来^[29],因此选择 QuEChERS 法进行样品前处理。

2.4 基质效应考察

在质谱法定量分析中,不同目标物可能出现不同强度的基质效应,因此对 4 种六六六和 4 种滴滴涕的基质效应进行了研究。分别用大米基质溶液和乙酸乙酯溶剂配制系列标准溶液,建立 2 组校

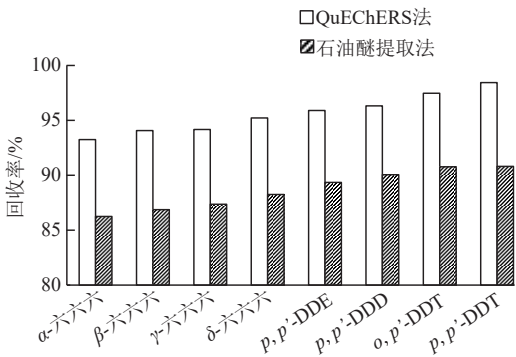


图3 前处理方法对六六六和滴滴涕回收率的影响

Fig. 3 Effects of pre-treatment methods on the recovery rates of BHCs and DDTs

准曲线,将 2 组校准曲线的斜率相除来计算基质效应强度(ME)。当 ME<-50% 或 ME>50% 时,为强

基质效应;当 $-20\% < ME < 20\%$ 时,为弱基质效应;当 $-50\% \leq ME \leq -20\%$ 或 $20\% \leq ME \leq 50\%$ 时,为中等基质效应^[30-32]。由表3可知, δ -六六六和 p,p' -DDD的ME均小于50%且大于20%,为中等基质效应; α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 p,p' -DDE、 o,p' -DDT、 p,p' -DDT的ME均大于50%,为强基质效应。为了避免基质效应对8种目标物定量结果产生影响,并提高测定结果的准确性,选择大米基质溶液配制标准溶液。

2.5 标准曲线方程的建立

使用大米空白基质溶液来配制4种六六六和4种滴滴涕标准品,混合标准品溶液的质量浓度为

6.25~100.00 ng/mL,采取优化后的质谱条件对8种标准工作液进行上机测定。采用内标法对目标物进行定量,以目标物与内标物质量浓度比(x)为横坐标,目标物与内标物峰面积比(y)为纵坐标绘制标准曲线。参考朱海花等^[33]的方法,取0.02 mg/kg加标水平的样品进行分析,测定信噪比,分别以六六六和滴滴涕3倍、10倍信噪比计算检出限和定量限,结果见表3。8种标准工作液回归曲线方程的 R^2 均大于0.999,检出限为0.000 2~0.000 5 mg/kg,定量限为0.000 5~0.002 0 mg/kg,定量限低于GB 23200.113—2018中的要求,表明该方法的灵敏度较高。

表3 六六六和滴滴涕化合物的测定结果
Table 3 Determination results of BHCs and DDTs

化合物名称	标准曲线	R^2	信噪比	检出限/ (mg/kg)	定量限/ (mg/kg)	ME/ %	加标 0.02 mg/kg		加标 0.10 mg/kg		加标 0.50 mg/kg	
							平均回 收率/%	RSD/ %	平均回 收率/%	RSD/ %	平均回 收率/%	RSD/ %
α -六六六	$y=11.185\ 1x-0.272\ 8$	0.999 4	173.5	0.000 4	0.001 0	88.0	92.27	1.39	93.25	1.44	94.71	0.70
β -六六六	$y=13.159\ 4x-0.221\ 3$	0.999 5	344.1	0.000 2	0.000 6	94.8	93.69	1.44	94.07	1.76	95.27	1.18
γ -六六六	$y=14.690\ 2x-0.291\ 0$	0.999 5	406.9	0.000 2	0.000 5	50.6	93.13	1.88	94.17	0.66	94.67	0.99
δ -六六六	$y=13.171\ 1x-0.282\ 2$	0.999 4	188.7	0.000 3	0.001 0	49.7	94.37	1.02	95.22	1.16	95.58	1.27
p,p' -DDE	$y=31.282\ 9x-0.487\ 9$	0.999 7	381.5	0.000 2	0.000 5	91.4	95.40	1.19	95.90	1.13	96.51	1.26
p,p' -DDD	$y=65.788\ 2x-0.042\ 2$	0.999 2	360.7	0.000 2	0.000 6	36.8	96.04	1.18	96.32	1.26	97.31	0.80
o,p' -DDT	$y=32.032\ 5x-0.435\ 9$	0.999 9	310.5	0.000 2	0.000 6	70.1	96.64	1.17	97.47	0.44	98.19	1.08
p,p' -DDT	$y=24.830\ 3x-0.221\ 3$	0.999 3	110.6	0.000 5	0.002 0	60.1	97.98	1.60	98.44	1.30	98.76	1.17

2.6 重复性和准确性结果

重复性和准确性结果如表3所示,在加标水平为0.02 mg/kg时,4种六六六和4种滴滴涕的平均回收率为92.27%~97.98%,RSD为1.02%~1.88%;在加标水平为0.10 mg/kg时,平均回收率为93.25%~98.44%,RSD为0.44%~1.76%;在加标水平为0.50 mg/kg时,平均回收率为94.67%~98.76%,RSD为0.70%~1.27%。3个加标水平下的平均回收率均高于90%,表明该方法的准确性较好;RSD均小于2.0%,说明该方法的重复性较好,能够满足实际检测中4种六六六和4种滴滴涕残留量的检测要求。

2.7 实际样品分析

由于购买的质控样品中仅含有 α -六六六、

β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、 o,p' -DDT、 p,p' -DDE、 p,p' -DDT这4种六六六和3种滴滴涕,不含有 p,p' -DDE质控样品,因此质控样品仅检测了7种待测物,测定结果见表4。测定值均在量值范围内,相对误差均小于5%,说明本试验方法测定结果准确度高。采用本研究建立的方法对2个大米粉能力验证考核样品中六六六和滴滴涕进行测定,测定结果见表5。其中, Z 值为实验室检测结果与指定值的差值除以标准偏差,是评价实验室验证检测能力的重要参数,当 $|Z| \leq 2.0$ 时表明该实验室的能力为满意。该方法测定的2个大米粉考核样品中4种六六六和4种滴滴涕均为 $|Z| < 2.0$,因此结果均为满意。

表 4 质控样品检测结果

Table 4 Determination results of quality control samples				
化合物名称	特性值/(mg/kg)	量值/(mg/kg)	测定值/(mg/kg)	相对误差/%
α -六六六	0.23	0.19~0.27	0.240	4.3
β -六六六	0.35	0.28~0.42	0.361	3.1
γ -六六六	0.29	0.24~0.34	0.302	4.1
δ -六六六	0.41	0.34~0.48	0.423	3.2
p,p' -DDE	0.36	0.30~0.42	0.369	2.5
p,p' -DDD	0.31	0.26~0.36	0.318	2.6
o,p' -DDT	0.43	0.36~0.50	0.439	2.1

表 5 考核样品中六六六和滴滴涕的结果

Table 5 Determination results of BHCs and DDTs in test samples						
样品名称	六六六			滴滴涕		
	测定值/(mg/kg)	指定值/(mg/kg)	Z 值	测定值/(mg/kg)	指定值/(mg/kg)	Z 值
考核样品 1	0.256	0.218	0.5	0.535	0.517	0.2
考核样品 2	0.498	0.422	0.5	0.394	0.374	0.3

3 结论

作者建立了一种 QuEChERS 结合 GC-MS/MS 定量检测大米中 4 种六六六和 4 种滴滴涕残留量的方法。通过对比检测仪器和前处理方法,发现 GC-MS/MS 灵敏度高,可有效降低背景干扰;QuEChERS 前处理过程简单、快速、易操作,能满足高通量进样要求。另外,采取基质配制标准工作液对标准曲线进行校正,六六六和滴滴涕标准曲线的 R^2 均大于 0.999,检出限为 0.000 2~0.000 5 mg/kg,定量限为 0.000 5~0.002 0 mg/kg,低于 GB 23200.113—2018 中的要求。该方法灵敏度高,重复性和准确性好,适用于大米中六六六和滴滴涕残留量的快速测定。

参考文献

[1] 许仁杰,蔡春平,丁立平,等. 双重净化-气相色谱法同时测定蛋及蛋制品中六六六、滴滴涕和指示性多氯联苯[J]. 食品科学,2016,37(24):222-227.
XU R J, CAI C P, DING L P, et al. Simultaneous determination of hexachlorocyclohexanes, dichlorodiphenyltrichloroethanes and indicator polychlorinated biphenyls in eggs and egg products by double depuration-gas chromatography[J]. Food Science, 2016, 37(24): 222-227. (in Chinese)
[2] 史双昕,卢婉云,邵丁丁,等. 茶园土壤中有机氯杀虫剂的残留状况研究[J]. 土壤通报,2008,39(2):388-392.

SHI S X, LU W Y, SHAO D D, et al. Studies on residues of organochloride pesticides in soil of tea garden [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2008, 39 (2) : 388-392. (in Chinese)
[3] 李向阳. 甘肃省有机氯农药清单及其归趋行为数值模拟研究[D]. 兰州:兰州大学,2011.
[4] 李彦荣,魏玉杰,谢忠清,等. 武威平原区饮用水源地土壤六六六和滴滴涕残留特征研究[J]. 干旱区资源与环境,2016,30(4):197-202.
LI Y R, WEI Y J, XIE Z Q, et al. Characteristics of HCH and DDT residues in centralized drinking water sources soil of the Wuwei plain area [J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2016, 30 (4) : 197-202. (in Chinese)
[5] 张婧雯,张红,高鹏,等. 太原市土壤六六六和滴滴涕的暴露格局及健康风险[J]. 生态毒理学报,2017,12(4): 354-366.
ZHANG J W, ZHANG H, GAO P, et al. The exposure pattern and health risk of HCHs and DDTs in soils of Taiyuan [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017, 12(4):354-366. (in Chinese)
[6] 中华人民共和国国家卫生健康委员会,中华人民共和国农业农村部,国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量:GB 2763—2021[S]. 北京:中国标准出版社,2021.
[7] 黄志,范磊. 快速溶剂萃取-气相色谱法测定土壤中六六六和滴滴涕残留[J]. 化工技术与开发,2014,43(11): 46-49.

- HUANG Z, FAN L. Determination of residual HCH and DDT in soil by ASE-GC[J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2014, 43(11):46-49. (in Chinese)
- [8] 池玉林. 快速溶剂萃取-凝胶渗透色谱净化-GC 分析土壤中六六六和滴滴涕残留[J]. *环境研究与监测*, 2013, 26(4):23-25, 28.
- CHI Y L. Rapid solvent extraction-gel permeation chromatography purification-GC analysis of BHC and DDT residues in soil [J]. *Environmental Research and Monitoring*, 2013, 26(4):23-25, 28. (in Chinese)
- [9] 陈大兴, 任建东. 超声萃取-气相色谱测定土壤中的“六六六、滴滴涕”农药[J]. *宁夏农林科技*, 2011, 52(8):62-63.
- CHEN D X, REN J D. Determination of pesticides BHC and DDT content of soil using ultrasonic extraction and gas chromatograph method[J]. *Ningxia Journal of Agriculture and Forestry Science and Technology*, 2011, 52(8):62-63. (in Chinese)
- [10] 刘雯. 微波萃取气相色谱法测定土壤中六六六、滴滴涕[J]. *环境科学与技术*, 2005, 28(Suppl. 1):35-36.
- LIU W. Detection of BHC and DDT in soil using microwave extraction-GC[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 28(Suppl. 1):35-36. (in Chinese)
- [11] 雷敏, 孙秀敏, 丑天姝, 等. 超声萃取-GC/MS 法测定土壤中的六六六和滴滴涕[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(8):140-144.
- LEI M, SUN X M, CHOU T S, et al. Determination of BHC and DDT in soil by ultrasonic extraction-GC/MS[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 38(8):140-144. (in Chinese)
- [12] 刘红梅, 黎小鹏, 李文英, 等. 全自动索氏提取-气相色谱法检测土壤中六六六和滴滴涕农药残留量[J]. *广东农业科学*, 2012, 39(11):188-190.
- LIU H M, LI X P, LI W Y, et al. Determination of BHC and DDT residues in soil by automated soxhlet extraction-gas chromatography method[J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2012, 39(11):188-190. (in Chinese)
- [13] Annette S M, Qi S, WANG Y H, et al. Distribution and sources of organochlorine pesticides (OCPs) in Karst Cave, Guilin, China [J]. *Academia Arena*, 2009, 1(1):47-56.
- [14] 董伟峰, 杨春光, 徐凤敏, 等. QuEChERS-气相色谱法检测大米中 28 种农药残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(1):78-85.
- DONG W F, YANG C G, XU F M, et al. QuEChERS-gas chromatography method for detection of 28 kinds of pesticide residues in rice[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2015, 6(1):78-85. (in Chinese)
- [15] 官金艳, 董军, 韩艳云, 等. 茶叶中农药多残留测定的样品前处理方法综述[J]. *湖北农业科学*, 2020, 59(Suppl. 1):20-27.
- GUAN J Y, DONG J, HAN Y Y, et al. Summary of sample pretreatment for determination of pesticide residues in tea[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2020, 59(Suppl. 1):20-27. (in Chinese)
- [16] 李为民. 固相萃取-气相色谱法检测水体中 11 种农药残留[J]. *湖北农业科学*, 2015, 54(19):4818-4821.
- LI W M. Determination of 11 pesticide residues in water by SPE-GC [J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2015, 54(19):4818-4821. (in Chinese)
- [17] 林刚健, 杨挺, 方如意. GPC 净化-GC-MS 法测定甜玉米中 17 种有机氯类农药残留[J]. *现代食品*, 2021, 27(10):155-158.
- LIN G J, YANG T, FANG R Y. Determination of 17 organochlorine pesticide residues in sweet corn by GPC-GC-MS [J]. *Modern Food*, 2021, 27(10):155-158. (in Chinese)
- [18] 肖林霞, 辛新, 丁环, 等. 气相色谱法测定花生中六六六、滴滴涕、乙草胺和毒死蜱残留[J]. *分析试验室*, 2020, 39(4):454-458.
- XIAO L X, XIN X, DING H, et al. Determination of BHC, DDT, acetochlor and chlorpyrifos in peanuts by gas chromatography [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2020, 39(4):454-458. (in Chinese)
- [19] 范丽娟. 大连市商品韭菜中五种有机磷杀虫剂残留检测[D]. 沈阳:沈阳农业大学, 2018.
- [20] 潘碧枢, 胡蒙燕, 关晨晨, 等. 台州湾滩涂 5 种海产品六六六和滴滴涕残留量监测结果[J]. *预防医学*, 2019, 31(6):622-624.
- PAN B S, HU M Y, GUAN C C, et al. Surveillance results of HCHs and DDTs residues of five marine products from Taizhou shallows [J]. *Preventive Medicine*, 2019, 31(6):622-624. (in Chinese)
- [21] 岳中慧, 吴亮, 张皓. 快速溶剂萃取-气相色谱-质谱法同时测定土壤中多环芳烃、六六六和滴滴涕[J]. *化学分析计量*, 2021, 30(3):49-55.
- YUE Z H, WU L, ZHANG H. Simultaneous determination of PAHs, BHC and DDT in soil by using accelerated solvent extraction and GC-MS[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2021, 30(3):49-55. (in Chinese)
- [22] 胡守江, 杨晋青, 顾宇翔. 气相色谱-质谱法测定含植物提取物类化妆品中 35 种农药残留[J]. *香料香精化妆品*, 2021(5):83-91.
- HU S J, YANG J Q, GU Y X. Measurement of thirty-five pesticide residues in cosmetics containing plant extracts by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Flavour*

- Fragrance Cosmetics, 2021(5):83-91. (in Chinese)
- [23] 张益文, 刘铭扬, 何国成, 等. 超声萃取-气相色谱串联四极杆质谱仪测定土壤中的六六六、滴滴涕[J]. 绿色科技, 2019, 21(10):122-124.
- ZHANG Y W, LIU M Y, HE G C, et al. Determination of BHC and DDT in soil by ultrasonic extraction in GC-MS/MS[J]. Journal of Green Science and Technology, 2019, 21(10):122-124. (in Chinese)
- [24] 代敏, 李东旭, 林诗云, 等. 气相色谱-质谱法测定土壤中多环芳烃及有机氯农药[J]. 环境科学导刊, 2020, 39(2):90-97.
- DAI M, LI D X, LIN S Y, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in soil by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. Environmental Science Survey, 2020, 39(2):90-97. (in Chinese)
- [25] 徐亮, 刘月雪, 包维楷. 生物体内有机氯农药的研究进展[J]. 四川环境, 2003, 22(5):15-18, 21.
- XU L, LIU Y X, BAO W K. Advances in study of organochlorine pesticides in organisms [J]. Sichuan Environment, 2003, 22(5):15-18, 21. (in Chinese)
- [26] 王帆, 王平. 土壤中有机氯农药残留研究[J]. 大连大学学报, 2020, 41(3):41-44, 79.
- WANG F, WANG P. A study on the residue of organochlorine pesticides in the soil [J]. Journal of Dalian University, 2020, 41(3):41-44, 79. (in Chinese)
- [27] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 中华人民共和国农业农村部, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法: GB 23200.113—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [28] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 食品中有机氯农药多组分残留量的测定: GB/T 5009.19—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [29] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2020 年版[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.
- [30] BOES E, ROSMALINA R T, RIDWAN Y S, et al. Development of validated method using QuEChERS technique for organochlorine pesticide residues in vegetable[J]. Procedia Chemistry, 2015, 16:229-236.
- [31] LOZOWICKA B, ILYASOVA G, KACZYNSKI P, et al. Multi-residue methods for the determination of over four hundred pesticides in solid and liquid high sucrose content matrices by tandem mass spectrometry coupled with gas and liquid chromatograph [J]. Talanta, 2016, 151:51-61.
- [32] LI S, YU P P, ZHOU C, et al. Analysis of pesticide residues in commercially available Chenpi using a modified QuEChERS method and GC-MS/MS determination[J]. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2020, 10(1):60-69.
- [33] 朱海花, 徐强, 冯瑛, 等. GC-MS/MS 同时测定杭白菊中 68 种农药残留[J]. 中国现代应用药学, 2018, 35(11): 1702-1708.
- ZHU H H, XU Q, FENG Y, et al. Simultaneous determination of 68 pesticide residues in *Chrysanthemum morifolium* by GC-MS/MS [J]. Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy, 2018, 35(11): 1702-1708. (in Chinese)

(责任编辑: 刘冬梅)