

基于 QuEChERS 净化/气相色谱法测定蔬菜及水果中 16 种有机氯农药残留

王晓春^{1*}, 梁丽¹, 周焕英^{2*}

(1. 鞍山师范学院 化学与生命科学学院, 辽宁 鞍山 114016; 2. 军事科学院军事医学研究院 环境医学与作业医学研究所, 天津 300050)

摘要: 该文建立了蔬菜及水果中 16 种有机氯农药残留的 QuEChERS 净化/气相色谱快速检测方法。样品经 1% 冰乙酸乙腈处理, QuEChERS 净化, 气相色谱分离后, 以色谱峰保留时间定性, 外标法定量。结果表明: 16 种有机氯农药在 2.0~100 $\mu\text{g/L}$ 质量浓度范围内的线性关系良好, 相关系数均大于 0.99, 检出限为 0.16~2.90 $\mu\text{g/L}$, 在 4 种基质(油菜、黄瓜、橙子、苹果)中的加标回收率为 70.1%~119%, 相对标准偏差(RSD)为 0.23%~5.2%。与其它前处理方法相比, 该方法简便、快速、准确、高效, 可用于蔬菜及水果样品中有机氯残留的高通量快速筛查。

关键词: QuEChERS; 气相色谱; 蔬菜及水果; 有机氯农药

中图分类号: O657.71; F767.2 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2021)03-0401-05

Determination of 16 Organochlorine Pesticides Residues in Vegetables and Fruits by Gas Chromatography with QuEChERS Purification

WANG Xiao-chun^{1*}, LIANG Li¹, ZHOU Huan-ying^{2*}

(1. College of Chemistry and Life Science, Anshan Normal University, Anshan 114016, China; 2. Institute of Environmental and Operational Medicine, Academy of Military Medical Science, Academy of Military Science, Tianjin 300050, China)

Abstract: In this paper, a rapid method was developed for the simultaneous determination of 16 organochlorine pesticides (OCPs) in cucumber, cole rape, orange and apple by QuEChERS purification and gas chromatography with electron capture detection (GC/ECD). Pesticide residues in vegetable and fruit samples were extracted by QuEChERS method with acetonitrile containing 1% acetic acid. The retention time for peaks of the organochlorine pesticide was used for qualitative analysis, and external standard method was applied to the quantitative analysis. Results showed that there were good linear relationships for 16 kinds of OCPs in the range of 2.0–100 $\mu\text{g/L}$ with correlation coefficients larger than 0.99. The detection limits of the method were in the range of 0.16–2.90 $\mu\text{g/L}$. The average recoveries of 16 OCPs from 4 matrices (cole rape, cucumber, orange, apple) ranged from 70.1% to 119% with relative standard deviations (RSDs) of 0.23%–5.2%. Compared with other pretreatment methods, the method is rapid, effective, simple, cheap and reliable, and is suitable for the high-throughput and rapid detection of OCPs residues in vegetable and fruit samples.

Key words: QuEChERS; gas chromatography; vegetables and fruits; organochlorine pesticide

有机氯农药 (OCPs) 是典型的持久性有机污染物, 具有致癌、致畸和致突变的“三致”作用, 因其高毒性、半挥发性、难降解性和生物蓄积性, 环境中残留的 OCPs 会通过食物链进入人体, 危害人体健康^[1-6]。因此, 建立简单、快速、有效的有机氯农药检测方法, 对保证食品安全和保护人类健康具有重大的现实意义。

目前, 有机氯农药的检测方法主要有气相色谱法 (GC)、气相色谱-质谱法 (GC-MS)、气相色谱

收稿日期: 2020-11-24; 修回日期: 2021-01-14

基金项目: 国家重点研发计划资助 (2017YFC1601101); 国家自然科学基金资助项目 (21775005); 鞍山师范学院重大科研项目 (16kyxm01); 辽宁省百千万人才工程项目 (2019921009)

* 通讯作者: 王晓春, 博士, 教授, 研究方向: 环境分析化学, E-mail: wangwx@iccas.ac.cn
周焕英, 博士, 研究员, 研究方向: 环境和食品安全, E-mail: zhouhytj@163.com

谱-三重四极杆串联质谱法(GC-MS/MS)、高效液相色谱法(HPLC)和超高效液相色谱-串联质谱法等^[7-9],与之配套的前处理方法有固相萃取法(SPE)、固相微萃取法(SPME)、加速溶剂萃取法(ASE)、超临界流体萃取法(SFE)和基质固相分散萃取法(MSPD)等^[10-14]。由于食品中有机氯农药含量低,基质本底复杂,且分析前常需较复杂的前处理方法净化,再经浓缩后上样分析,操作繁琐耗时,灵活性不强,且前处理设备和装置价格也相对较高。QuEChERS方法是由美国农业部的Anastassiades等^[15]于2003年首次提出并应用于样品前处理,该方法与SPE技术类似,利用吸附剂与基质中杂质间的相互作用,从而达到净化目的。方法净化彻底,提取效果好,污染小,回收率和精密度较高,分析速度快,且操作比SPE更简便,可用于农药、抗生素和毒素等目标物的提取净化^[16-19],以及部分蔬菜和水果中有机氯残留的检测^[20-26]。但这些方法存在仪器价格昂贵且操作复杂^[20-21]或检测的有机氯农药种类较少^[22-25]且大部分为菊酯类农药等不足。另外,油菜和橙子作为色素含量比较大的蔬菜和水果,未见采用QuEChERS净化的相关报道。基于此,本文建立了基于QuEChERS净化/气相色谱法测定蔬菜及水果中16种有机氯农药残留的快速检测方法,方法简单、快速、准确、高效,可用于蔬菜及水果样品中有机氯残留的快速筛查和定量检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890A 气相色谱配电子捕获检测器(美国 Agilent 公司), TGL-16C 台式高速离心机(上海安亭科学仪器厂), 手动移液器(德国艾本德公司); 净化管: QuEChERS Clean-up Kit A(150 mg MgSO₄ + 50 mg PSA + 50 mg GCB)和 QuEChERS Clean-up Kit B(150 mg MgSO₄ + 50 mg PSA + 50 mg C₁₈ + 7.5 mg GCB)(美国安捷伦公司); PuriMag Si-C₁₈磁珠(西安齐岳生物科技有限公司)。

乙腈(农残级, Fisher Scientific 公司); 乙酸(北京百灵威公司); 标准品: 质量浓度为 10 μg/mL 的 16 种 OCPs 混合标准溶液, 包括甲氧滴滴涕、六氯苯、α-666、β-666、γ-666、七氯、环氧七氯、艾氏剂、α-硫丹、β-硫丹、狄氏剂、异狄氏剂、*p*, *p'*-DDE、*o*, *p'*-DDT、*p*, *p'*-DDD、*p*, *p'*-DDT(北京百灵威公司); 质量浓度为 1 000 μg/mL 的上述 16 种有机氯单标(天津阿尔塔科技有限公司)。黄瓜、油菜、橙子和苹果样品均购于天津某大型超市。实验用水为 Millipore 高纯水。

1.2 标准溶液的配制

混标储备液: 取质量浓度为 10 μg/mL 的 16 种 OCPs 混合标准溶液 100 μL, 置于 1 mL 棕色容量瓶中, 加入 900 μL 乙腈, 混匀后得质量浓度为 1 μg/mL 的 OCPs 混标储备液。混合标准工作液: 准确量取不同体积的 1 μg/mL 的 16 种 OCPs 的混标储备液, 采用逐级稀释法, 分别配制质量浓度为 2、5、10、25、50、100 μg/L 的 16 种 OCPs 混合标准工作液。

1.3 样品前处理

准确称取均质样品 10 g 至 50 mL 离心管中, 加入 15 mL 含 1% 冰乙酸的乙腈溶液, 剧烈振荡 1 min, 以 8 000 r/min 离心 5 min。取上清液用含 1% 冰乙酸的乙腈溶液定容至 25 mL; 定量转移 2 mL 定容后的上清液至净化管中, 涡旋混合 1 min, 以 8 000 r/min 离心 5 min。取上清液过 0.22 μm 有机滤膜, 供气相色谱分析。空白实验除不称取蔬菜样品外, 其余步骤同上。

1.4 色谱条件

色谱柱: DB-35 MS 柱(30 m × 250 μm, 0.15 μm); 检测器: ECD; 载气: 高纯(99.999 9%)氮气; 载气流速: 1.5 mL/min。进样口温度: 250 °C; 检测器温度: 300 °C。色谱柱升温程序: 初始温度 120 °C, 保持 2 min, 以 4 °C/min 升至 300 °C; 进样方式: 不分流进样; 进样量: 1 μL。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

考察了 16 种有机氯农药残留的色谱条件, 对色谱柱、柱箱温度、进样条件等色谱条件进行优化。结果显示, 选取 DB-35 MS 柱(30 m × 250 μm, 0.15 μm)并采用“1.4”色谱条件时, 16 种有机氯农药可达到基线分离, 且色谱峰形尖锐对称(图 1)。

2.2 提取溶剂的选择

乙酸乙酯、丙酮和乙腈均为农残分析常用的提取溶剂。其中乙酸乙酯易于提取蜡质、脂肪等非极性提取物,但其不溶于水,对水中溶解度稍大的有机氯目标物回收率较低。丙酮易于提取样品中的色素,但因其与水互溶较难分离。乙腈是蔬菜、水果中农药残留标准分析方法中的首选提取溶剂。由于本文所选样品均含有大量水分,据文献可知以乙腈为提取剂时的提取效果较好,因此选择乙腈为提取溶剂。同时,实验还考察了乙腈中添加乙酸时对蔬菜和水果中 OCPs 的提取效果。结果发现,加酸后回收率有较大改善,且酸度强弱对大部分 OCPs 目标物的回收率几乎无影响,只对少数几种 OCPs 目标物的回收率有较大影响,当乙酸含量为 0.5%~2% 时,16 种目标 OCPs 的回收率比较理想。因此,实验选用含 1% 乙酸的乙腈溶液为提取剂。

2.3 净化条件的选择

常用净化剂有 N-丙基乙二胺(PSA)、十八烷基硅胶键合相(C_{18})和碳黑(GCB)等。本实验考察了 QuEChERS Clean-up Kit A(150 mg $MgSO_4$ + 50 mg PSA + 50 mg GCB)和 QuEChERS Clean-up Kit B(150 mg $MgSO_4$ + 50 mg PSA + 50 mg C_{18} + 7.5 mg GCB) 2 种净化管对实际样品的净化效果(图 2A、B)。结果显示,采用 QuEChERS Clean-up Kit A 净化后溶液均呈无色状态,而采用 QuEChERS Clean-up Kit B 净化后,溶液呈不同程度的颜色。由于实验选取的蔬菜和水果样品中色素含量偏高,因此本实验选用 QuEChERS Clean-up Kit A 净化管净化,16 种 OCPs 的回收率为 70.0%~110%。另外,进一步考察了净化管 A 与 C_{18} 磁性材料结合对待测物回收率的影响。将净化后的溶液与 50 mg 的 PuriMag Si- C_{18} 待磁珠混合后涡旋 5 min,待磁分离后过 0.22 μm 微孔滤膜测定。结果发现,处理后的未加标样品本底的色谱峰与单独采用 QuEChERS Clean-up Kit A 净化的本底几乎一致(见图 2C),且 16 种 OCPs 农药的回收率与仅使用净化管 A 的结果差别不大,而环氧七氯的回收率显著降低。综合考虑实验成本,最终选择 QuEChERS Clean-up Kit A 净化管进行净化。

2.4 方法学考察

2.4.1 工作曲线、检出限与定量下限 以 16 种 OCPs 混标溶液确定 GC 最优工作条件,同时辅以各 OCPs 化合物的单标进行准确性。采用基质加标法确定各不同基质下的标准工作曲线以消除基质效应,保证方法的准确度。准确称取空白黄瓜、油菜、苹果和橙子匀浆样品 10 g 于 50 mL 离心管中,加入 0、50、125、250、625、1 250、2 500 μL 1 $\mu g/mL$ 的 OCPs 混合标准储备液,在优化条件下处理并测定,以不加权最小二乘法进行回归运算,获得不同基质下 16 种 OCPs 的标准工作曲线。连续测定 OCPs 标准品 11 次,以 3 倍信噪比($S/N \geq 3$)计算方法的检出限(LOD),以 $S/N \geq 10$ 计算定量下限(LOQ)。结果显示,在 2~100 $\mu g/L$ 质量浓度范围内,黄瓜、油菜、苹果和橙子样品中的 16 种 OCPs 化合物的线性良好,相关系数(r)均大于 0.99,LOD 为 0.16~2.9 $\mu g/L$,LOQ 为 0.5~8.9 $\mu g/L$,表 1 为其中油菜与橙子中 16 种 OCPs 的线性方程及相关系数。

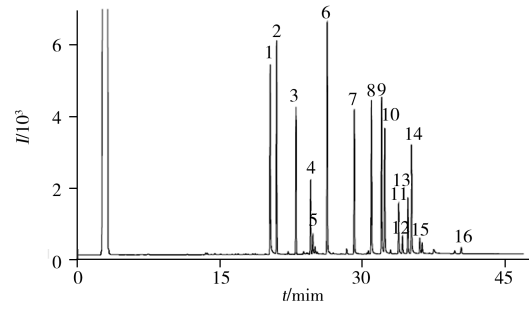


图 1 16 种 OCPs 化合物的色谱图

Fig. 1 Chromatography of 16 kinds of OCPs the peak number 1-16 as the same as those in Table 1

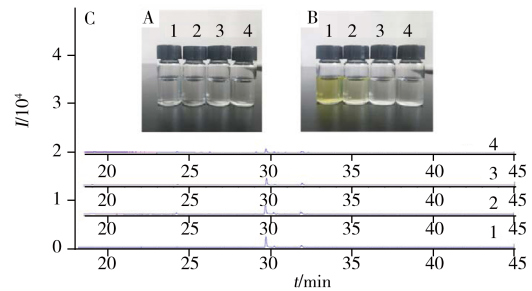


图 2 QuEChERS Clean-up Kit A 净化管(A)和 QuEChERS Clean-up Kit B 净化管(B)净化效果对比以及净化管 A 与 C_{18} 磁性材料结合处理后的色谱图(C)

Fig. 2 Comparison of clean-up effect for QuEChERS Clean-up Kit A(A) and QuEChERS Clean-up Kit B(B) and the combination mode of QuEChERS Clean-up Kit A and PuriMag Si- C_{18} (C)

1. cole(油菜); 2. cucumber(黄瓜); 3. orange(橙子); 4. apple(苹果)

表1 16种OCPs的保留时间、线性方程、相关系数、检出限与定量下限

Table 1 Retention times, standard curves, correlation coefficients, LODs and LOQs of the 16 OCPs in cole rape and orange

NO.	Compound	t_R (min)	Cole rape		Orange		LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
			Standard curve	r^2	Standard curve	r^2		
1	HCB (六氯苯)	20.27	$Y = 3\,336.2X + 75.254$	0.996 2	$Y = 45\,958X - 90.632$	0.997 8	0.40	1.2
2	α -666(α -六六六)	20.97	$Y = 37\,360X + 139.4$	0.998 6	$Y = 52\,320X + 604.62$	0.996 2	0.90	2.1
3	γ -666(γ -六六六)	22.98	$Y = 20\,305X + 116.88$	0.997 4	$Y = 27\,372X + 273.95$	0.996 4	0.42	1.3
4	β -666(β -六六六)	24.52	$Y = 6\,285.7X + 204.69$	0.994 9	$Y = 10\,925X + 212.83$	0.994 6	0.95	2.9
5	Heptachlor(七氯)	24.76	$Y = 13\,182X + 79.392$	0.998 5	$Y = 12\,514X + 75.505$	0.997 2	2.5	7.5
6	Aldrin(艾氏剂)	26.27	$Y = 68\,391X + 182.83$	0.995 5	$Y = 73\,520X + 333.6$	0.998 7	0.16	0.5
7	Heptachlor epoxide(环氧七氯)	29.12	$Y = 33\,439X + 211.6$	0.994 7	$Y = 36\,476X + 300.2$	0.995 6	0.23	0.6
8	α -Endosulfan(α -硫丹)	30.92	$Y = 23\,179X + 254.02$	0.996 3	$Y = 27\,302X + 269.87$	0.996 2	0.37	1.1
9	p,p' -DDE(p,p' -滴滴伊)	32.00	$Y = 16\,030X + 446.01$	0.995 2	$Y = 121\,636X + 8\,697.4$	0.999 1	1.3	3.8
10	Dieldrin(狄氏剂)	32.33	$Y = 20\,390X + 347.39$	0.995 6	$Y = 25\,033X + 466.82$	0.997 2	0.55	1.6
11	Endrin(异狄氏剂)	33.79	$Y = 5\,747.5X + 52.741$	0.998 1	$Y = 7\,914.3X + 42.589$	0.997 3	0.97	2.9
12	o,p' -DDT(o,p' -滴滴涕)	34.20	$Y = 1\,754.7X + 14.203$	0.998 8	$Y = 1\,436.9X + 9.3809$	0.996 9	0.93	2.8
13	p,p' -DDD(p,p' -滴滴滴)	34.76	$Y = 3\,856.7X + 36.131$	0.996 8	$Y = 10\,134X + 22.851$	0.997 6	2.9	8.9
14	β -Endosulfan(β -硫丹)	35.15	$Y = 8\,743.2X + 130.04$	0.998 1	$Y = 14\,654X + 8.756$	0.997 1	1.1	3.1
15	p,p' -DDT(p,p' -滴滴涕)	36.02	$Y = 855.96X + 18.326$	0.994 5	$Y = 699.88X + 26.033$	0.996 1	1.9	5.7
16	Methoxychlor(甲氧滴滴涕)	40.38	$Y = 1\,897.3X + 34.293$	0.999 2	$Y = 3\,451.3X + 20.783$	0.996 5	0.88	2.6

2.4.2 回收率与相对标准偏差 分别选取4种蔬菜水果(黄瓜、油菜、苹果和橙子)在优化条件下处理并测定,确认无目标化合物后以其为空白样品,分别向其中添加高、中、低3个水平的混合标准溶液,得到含量分别为5.0、10.0、40.0 $\mu\text{g/kg}$ 的加标样品,每个浓度水平重复测定6次。结果显示:在5.0~40.0 $\mu\text{g/kg}$ 加标水平内,16种OCPs在4种基质中的平均加标回收率为70.1%~119%,相对标准偏差(RSD)为0.23%~5.2%,表明该方法具有良好的准确度和精密度,可满足上述蔬菜和水果中16种常见OCPs的检测要求。图2为16种OCPs在空白黄瓜样品的加标色谱图,表2为16种OCPs在油菜和橙子中的回收率及相对标准偏差。

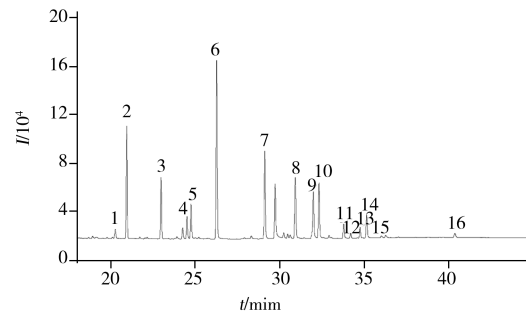


图3 黄瓜样品的加标色谱图

Fig. 3 Chromatography of spiked cucumber sample the peak number 1-16 as the same as those in Table 1

表2 16种OCPs在油菜和橙子中的加标回收率和相对标准偏差($n=6$)
Table 2 Recoveries and RSDs of 16 OCPs in cole rape and orange samples($n=6$)

Compound	Added/ $\mu\text{g/kg}$	Cole rape		Orange	
		$R/\%$	$s_r/\%$	$R/\%$	$s_r/\%$
HCB	5.0,10.0,40.0	112,108,115	2.7,2.1,2.3	77.2,82.8,90.8	0.42,1.8,3.2
α -666	5.0,10.0,40.0	92.3,98.9,104	2.0,2.1,5.0	76.7,90.2,86.2	0.47,2.3,2.6
γ -666	5.0,10.0,40.0	91.1,82.3,99.2	3.2,4.6,1.5	112,102,97.4	1.2,4.2,1.8
β -666	5.0,10.0,40.0	109,101,103	3.4,1.5,2.8	102,92.4,103	3.2,1.7,2.5
Heptachlor	5.0,10.0,40.0	94.8,97,88.9	0.47,3.6,3.7	109,102,97.5	1.4,3.2,3.9
Aldrin	5.0,10.0,40.0	98.5,88.6,92.1	3.3,1.2,1.6	112,105,93.7	1.1,4.9,2.5
Heptachlor epoxide	5.0,10.0,40.0	110,114,99.3	4.8,4.2,4.2	108,95.2,110	2.0,2.2,3.9
α -Endosulfan	5.0,10.0,40.0	72.8,82.3,81.3	3.4,2.3,3.8	118,107,99.2	1.2,4.7,4.5
p,p' -DDE	5.0,10.0,40.0	97.4,89.2,83.6	5.2,3.6,4.5	108,96.1,102	4.2,3.9,3.9
Dieldrin	5.0,10.0,40.0	90.7,93.1,97.4	1.9,2.2,2.3	88.9,90.2,97.3	4.2,3.9,1.7
Endrin	5.0,10.0,40.0	78.5,87.2,81.7	2.5,1.2,5.0	104,92.3,88.3	4.3,3.7,3.3
o,p' -DDT	5.0,10.0,40.0	71.3,76.4,80.2	0.23,3.2,3.2	90.3,88.0,97.4	2.7,3.1,1.5
p,p' -DDD	5.0,10.0,40.0	92.3,86.9,101	2.4,3.7,1.6	113,105,90.4	2.6,2.6,3.2
β -Endosulfan	5.0,10.0,40.0	85.7,92.1,94.6	3.9,2.2,4.2	98.1,104,94.4	2.6,3.6,4.4
p,p' -DDT	5.0,10.0,40.0	110,101,96.3	3.7,2.4,2.2	92.1,99.2,102	3.4,1.8,3.3
Methoxychlor	5.0,10.0,40.0	103,91.2,93.2	4.7,4.3,4.3	101,93.8,91.7	4.2,3.3,2.5

2.5 实际样品的测定

采用本方法对购于天津某超市的黄瓜、油菜、橙子和苹果样本中的16种OCPs进行检测,结果显示均未

检出,说明本方法中相关 OCPs 农药的使用得到了有关部门的高度重视和监管,未出现过度使用的现象。

3 结 论

本研究将 QuEChERS 净化技术与气相色谱相结合,建立了 4 种蔬菜及水果(黄瓜、油菜、橙子、苹果)中 16 种 OCPs 农药残留的检测方法。通过对黄瓜、油菜、橙子和苹果的方法学评价,发现各组分在 2.0~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好,样品平均加标回收率为 70.1%~119%,RSD 为 0.23%~5.2%。方法具有简便、快速、准确、高效的特点,可用于蔬菜及水果样品中有机氯残留的快速筛查和定量检测。

参考文献:

- [1] Xing X L, Mao Y, Hu T P, Tian Q, Chen Z L, Liao T, Zhang Z Q, Zhang J Q, Gu Y S, Bhutto S U A, Qi S H. *J. Geochem. Explor.*, **2020**, 208: 106393.
- [2] Luo Y D, Yang R Q, Li Y M, Wang P, Zhu Y, Yuan G L, Zhang Q H, Jiang G B. *Chemosphere*, **2019**, 231: 571–578.
- [3] Shi J C, Xiang L, Wang X X, Ren H L, Wei L M, Chen P C. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2020**, 198: 110651.
- [4] Lü M, Luan X L, Guo X T, Liao C Y, Guo D F, Miao J, Wu X Q, Zhou R C, Liu D Y, Wang D Q, Zhao Y C, Chen L X. *Environ. Pollut.*, **2020**, 257: 113634.
- [5] Diaz – Jaramillo M, Laitano M V, Gonzalez M, Miglioranza K S B. *Mar. Pollut. Bull.*, **2018**, 136: 107–113.
- [6] Zhao D M, Zhang P, Ge L K, Zheng G J, Wang X H, Liu W H, Yao Z W. *Mar. Pollut. Bull.*, **2018**, 137: 222–230.
- [7] Zhang L X, Luo Y J, Ma P J, Yao J M, Wei G, Dong N. *J. Instrum. Anal.* (张凌雪, 罗玉洁, 马培舰, 姚键梅, 卫刚, 董南. 分析测试学报), **2019**, 38(11): 1340–1346.
- [8] Cui L L, Piao X M, Feng Z W, Yu Y, Yan M X, Zheng P H, Yao L N. *J. Instrum. Anal.* (崔丽丽, 朴向民, 冯志伟, 于营, 闫梅霞, 郑培和, 姚丽娜. 分析测试学报), **2020**, 39(8): 1034–1039.
- [9] Huang S J, Du P, Yang J, Sun H, Zhu Y Q, Sun X D, Qiu L S, Cui X M, Yang Y. *Food Sci.* (黄绍军, 杜萍, 杨俊, 孙卉, 朱艳琴, 孙晓东, 邱丽莎, 崔秀明, 杨野. 食品科学), **2020**, 41(16): 307–313.
- [10] Rong J F, Wei H, Huang H S, Li Y J, Xu M Z. *J. Instrum. Anal.* (荣杰峰, 韦航, 黄伙水, 李亦军, 许美珠. 分析测试学报), **2016**, 35(1): 8–15.
- [11] Duan L C, Zhou J Y, Li J X, Li P F, Xu F, Wang Q. *J. Instrum. Anal.* (段丽村, 周建于, 李佳欣, 李鹏飞, 徐芳, 王琦. 分析测试学报), **2016**, 35(12): 1606–1610.
- [12] Shao Y, Yang G S, Han S, Ma L L, Luo M, Liu W H, Xu D D. *Chin. J. Anal. Chem.* (邵阳, 杨国胜, 韩深, 马玲玲, 罗敏, 刘韦华, 徐殿斗. 分析化学), **2016**, 44(5): 698–706.
- [13] Huang S M, He S M, Xu H, Wu P Y, Jiang R F, Zhu F, Luan T G, Ouyang G F. *Environ. Pollut.*, **2015**, 200: 149–158.
- [14] El – Saeid M H, Al – Dosari S A. *Arab. J. Chem.*, **2010**, 3: 179–186.
- [15] Anastassiades M, Lehoutay S J, Stajnbaher D, Schenck F J. *AOAC Int.*, **2003**, 86(2): 412–431.
- [16] Cao X Y, Chen S G, Zeng C Y, Li X J, Wang L. *J. Instrum. Anal.* (曹小云, 陈树干, 曾楚莹, 黎秀娟, 王露. 分析测试学报), **2019**, 38(8): 920–930.
- [17] Liu Q, Pang S Q, Xiong X, He S M, Chen W R, Zhang G W. *Chin. J. Food Hyg.* (刘青, 庞世琦, 熊欣, 何素媚, 陈文锐, 张广文. 中国食品卫生杂志), **2018**, 30(5): 481–486.
- [18] Wang F, Mi J B, Li S J, Chen Q Y, Wu H. *J. Instrum. Anal.* (王飞, 宓捷波, 李淑静, 陈其勇, 吴华. 分析测试学报), **2017**, 36(2): 272–275.
- [19] Lin L. *The Food Ind.* (林琳. 食品工业), **2019**, 40(12): 311–315.
- [20] Li F M, Shao L. *J. Yunnan Minzu Univ. (Nat. Sci. Ed.)* (李福敏, 邵林. 云南民族大学学报(自然科学版)), **2018**, 27(5): 394–398.
- [21] Li Z, Ran M Q, Zhang X Y, Jiang H L, Xu M H, Jiao Y C. *China Brew.* (李志, 冉茂乾, 张馨允, 蒋洪亮, 徐孟怀, 焦彦朝. 中国酿造), **2020**, 29(3): 166–171.
- [22] Hong Z C, Xiong H H, Zheng Y S, Sun M W. *China Food Saf. Mag.* (洪泽淳, 熊含鸿, 郑悦珊, 孙明蔚. 食品安全导刊), **2018**, (Z1): 92–94.
- [23] Li F, Wang X L, Su Y Z, Li Y M, Shang S. *Chin. J. Health Lab. Technol.* (李芳, 王兴磊, 粟有志, 李艳美, 尚爽. 中国卫生检验杂志), **2016**, 26(5): 619–621, 627.
- [24] Fu J W, Lin Y C, Huang M H, Jiang S Y, Chen M J. *Phys. Test. Chem. Anal. : Chem. Anal.* (符靖雯, 林玉婵, 黄梅花, 江诗韵, 陈孟君. 理化检验: 化学分册), **2017**, 53(9): 1036–1041.
- [25] Zeng Y, Li X X, Wang R Y. *Anal. Testing Technol. Instrum.* (曾艳, 李霞雪, 王任佑. 分析测试技术与仪器), **2016**, 22(3): 152–158.
- [26] Yu F F, Kuai P, Zhou H X, Qu X Y, Wang Y. *Agrochemicals* (于飞飞, 邹鹏, 周宏霞, 曲向云, 王妍. 农药), **2018**, 57(5): 340–342, 354.

(责任编辑: 周启动)