

## 气相色谱-离子阱-多级质谱法检测 鱼体组织中 19 种有机氯农药

李 荣<sup>1</sup>, 何 力<sup>1</sup>, 徐 进<sup>1</sup>, 吴翠玲<sup>2</sup>

(1. 中国水产科学研究院长江水产研究所, 农业部淡水鱼类种质监督检验测试中心, 湖北 荆州 434000;

2. Varian 北京办事处, 北京 100070)

**摘要:**建立了鱼体组织中 19 种有机氯农药残留分析的气相色谱-离子阱-多级质谱(GC-IT-MS/MS)方法。试样用  $V(\text{正己烷}) : V(\text{丙酮}) = 1 : 1$  溶液提取, 凝胶渗透色谱和固相萃取联合净化, 浓缩、定容后, 上机分析。结果表明, 采用 EI 电离模式, 选择不同的监测特征离子, GC-IT-MS/MS 法能灵敏测定加标试样中全部目标化合物。添加浓度为  $5.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $10 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  时的加标回收率在 76.2%~106% 之间, 相对标准偏差在 4.8%~11% 范围内; 检测限( $S/N=3$ )和定量限( $S/N=10$ )分别为  $0.03 \sim 1.42 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $0.1 \sim 4.27 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

**关键词:**鱼; 有机氯农药; 气相色谱-离子阱-多级质谱(GC-IT-MS/MS)

**中图分类号:** O 657.63    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1004-2997(2010)02-0110-06

## Determination of 19 Organochlorine Pesticides Residues in Fish Tissues by Gas Chromatography-Ion Trap Mass Spectrometry

LI Rong<sup>1</sup>, HE Li<sup>1</sup>, XU Jin<sup>1</sup>, WU Cui-ling<sup>2</sup>

(1. Yangtze River Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences,

Fishery Quality Supervision and Testing Center, Ministry of Agriculture, Jingzhou 434000, China;

2. Varian office in Beijing, Beijing 100070, China)

**Abstract:** A method for the simultaneous determination of 19 organochlorine pesticides (OCPs) in fish tissues was developed by gas chromatography-ion trap mass spectrometry (GC-IT-MS/MS). The samples were extracted by mixture of  $V(\text{acetone}) : V(\text{hexane}) = 1 : 1$ , then cleaned-up by gel permeation chromatography(GPC) and solid phase extraction (SPE), followed by analysis using GC-IT-MS/MS. The experimental results demonstrated good sensitivity for 19 target OCPs in spiked samples, by monitoring different precursor ions and product ions in electron ionization(EI) mode. Spiked reference samples are analyzed at concentration levels of  $5.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  and  $10 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , the average recoveries are range of 76.2%—106%, with a relative standard deviation(RSD) range of 4.8%—11%.

Limits of detection(LOD) ( $S/N=3$ ) are range of  $0.03-1.42 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Limits of quantification(LOQ) ( $S/N=10$ ) are between  $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  and  $4.27 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

**Key words:** fish; organochlorine pesticides; gas chromatography-ion trap mass spectrometry (GC-IT-MS/MS)

有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs) 对环境污染的持久性以及热带和亚热带国家继续少量使用,使之成为水产品质量安全中一项重要的监控指标<sup>[1-5]</sup>;有机氯农药对鱼类毒性的影响及其在鱼体中的残留状况研究是目前热点课题<sup>[6-8]</sup>,而这两方面的工作都依赖于其检测方法的建立。因此,对鱼体组织中有机氯农药残留检测技术的研究是十分急需和重要的。

气相色谱-质谱 (GC/MS) 技术能有效地应用于有机氯农药残留检测<sup>[9-13]</sup>,既可对阳性样品进行定性确证,同时也能给出定量结果,已成为农药残留分析中最为可靠、灵敏的检测技术,是当前农药残留分析研究和发展的方向<sup>[14]</sup>。应用质谱技术检测动物组织中的有机氯农药多为三重四级杆质谱 (GC-QqQ-MS) 法<sup>[15-16]</sup>,而采用离子阱-多级质谱 (GC-IT-MS/MS) 检测鱼体组织的方法少有报道。本工作在前人研究成果的基础上<sup>[17]</sup>,应用气相色谱-离子阱-多级质谱技术 (GC-IT-MS/MS) 建立了鱼体组织中 19 种有机氯农药残留量同时测定的方法。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器

Saturn 2200 GC/MS/MS 气相色谱-质谱仪;美国 Varian 公司产品,配有电子轰击源 (EI) 及 Varian WS 6.8 化学工作站;AccuPrep™ 凝胶渗透色谱系统;美国 J2 Scientific 公司产品,配有在线浓缩系统 AccuVap Inline™;Büchi R-200 旋转蒸发仪;瑞士 Switzerland 公司产品;T18 高速分散机和 Vortex Genius 3 振荡器;德国 IKA 公司产品;3K15 离心机;德国 Sigma 公司产品;TTL-DC 氮吹仪;北京同泰联公司产品。

### 1.2 材料与试剂

六六六 ( $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\gamma$ -HCH、 $\delta$ -HCH),滴滴涕 ( $p, p'$ -DDE、 $o, p'$ -DDT、 $p, p'$ -DDD、 $p, p'$ -DDT),六氯苯 (Hexachlorobezene, HCB),七氯 (Heptachlor), $\alpha$ -硫丹 (Endosulfan I), $\beta$ -硫丹 (Endosulfan II),艾氏剂 (Aldrin),狄氏剂 (Dieldrin),异狄氏剂 (Endrin),五氯硝基苯

(Quintozene),反式-氯丹 (*trans*-Chlordane),顺式-氯丹 (*cis*-Chlordane) 和灭蚊灵 (Mirex) 等均由农业部环境保护科研监测所提供。乙酸乙酯、丙酮、正己烷和环己烷 (农残级);美国 Baker 公司产品;Bond Elut 中性氧化铝柱 (1 000 mg);美国 Varian 公司产品。

草鱼 (grass carp, *ctenopharyngodon idellus*);购自本地农贸市场,取其背部肌肉作为方法验证的实验材料;圆口铜鱼 (*bronze gudgeon, coreius guichenoti*);采自湖北宜昌江段 ( $30^{\circ}41'32.19''\text{N}, 111^{\circ}16'48.71''\text{E}$ ) 捕捞的野生个体,取其背部肌肉和肝脏作为实验材料。

### 1.3 试验条件

**1.3.1 色谱条件** VF-1701MS 色谱柱 ( $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$ );进样口温度  $230^{\circ}\text{C}$ ;升温程序:初始柱温  $80^{\circ}\text{C}$ ,保持  $1.0 \text{ min}$ ,以  $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升至  $180^{\circ}\text{C}$ ,保持  $24 \text{ min}$ ,以  $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升至  $275^{\circ}\text{C}$ ,保持  $20 \text{ min}$ ;载气:高纯氦气 (99.999%);柱流速  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;不分流,进样量  $1.0 \mu\text{L}$ 。

**1.3.2 质谱条件** 电子轰击 (EI) 离子源,电子能量  $70 \text{ eV}$ ,传输线温度  $270^{\circ}\text{C}$ ,离子源温度  $220^{\circ}\text{C}$ ,溶剂延迟  $10 \text{ min}$ ,SIM 扫描方式。

**1.3.3 凝胶色谱 (GPC) 条件** 净化柱;  $400 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ ,内装 Bio-Reads SX-3 填料;检测波长  $254 \text{ nm}$ ;流动相; $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{环己烷})=1:1$ ;流速  $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;进样量  $5 \text{ mL}$ ;流出液收集起始和结束时间为  $7.5 \sim 20 \text{ min}$ 。

### 1.4 样品测定

**1.4.1 样品处理** 取鱼体背部肌肉,放入厨用搅拌机中,搅拌成糜状后用铝箔纸包裹,装入塑料袋中,置于  $-18^{\circ}\text{C}$  冰箱中冷冻保存,备用。

**1.4.2 提取** 将样品解冻,称取  $5.0 \text{ g}$  放入  $50 \text{ mL}$  具塞玻璃离心管中,加入  $20 \text{ mL}$   $V(\text{丙酮}):V(\text{正己烷})=1:1$  溶液,置于高速分散机中搅拌  $1 \text{ min}$ ,提取目标化合物;加入  $15 \text{ mL}$  2% 硫酸钠溶液,旋涡振荡  $0.5 \text{ min}$  后放入离心机中,  $4 000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  离心  $10 \text{ min}$ ,吸取上层正己烷溶液,将其浓缩至  $5 \text{ mL}$  左右,待净化。

**1.4.3 净化** 将待净化提取液注入 GPC 仪, 收集 7.5~20 min 的流出液, 置于 40 °C 旋转蒸发器上浓缩至近干时移出, 加入 2 mL 正己烷溶解残留物, 移入中性氧化铝柱中 (SPE 净化), 弃去流出液, 加入 10 mL  $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{环己烷})=1:1$  淋洗液, 收集流出液于梨形瓶中。浓缩, 定容至 1.0 mL, 待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品净化

MS/MS 多级质谱技术能有效的排除基质干扰, 大大降低背景噪声, 有较高的灵敏度和信噪比, 因此在蔬菜、水果和粮食等样品的农残检测中, 可简化样品净化过程<sup>[11-12, 18-20]</sup>。但动物性食品中的农残检测, 简单的样品净化程序会显著增加色谱柱和质谱检测器被污染的风险, 而降低风险最通用、最有效的方法是采用 GPC 与 SPE 联合净化技术<sup>[15-16, 21]</sup>。本实验显示, 鱼体组织样品经过 GPC 与 SPE 联合净化后, 其中的杂质峰较少。

### 2.2 色谱柱的选择

$o, p'$ -DDT 与  $p, p'$ -DDD 的特征离子相同 (均为  $m/z$  165, 199, 235), 当采用 VF-5MS 弱极性色谱柱作为分离柱时, 无论怎样改变色谱柱的程序升温条件, 也不能使其完全分离, 这给其同时检测带来了困难。反复测试后发现, 采用 VF-1701MS 中等极性色谱柱作为分离柱时,  $o, p'$ -DDT 与  $p, p'$ -DDD 能完全分离, 总离子流图示于图 1, 其保留时间分别为 34.61 min 和 37.31 min。同时, 其他 17 种有机氯农药也能因其保留时间和特征离子的不同而得到鉴别。

### 2.3 19 种有机氯农药的二级质谱

多级质谱技术能大大降低复杂基质中的背景干扰<sup>[18-20]</sup>, 使信噪比 (S/N) 大幅度提高。本研究显示, 19 种有机氯农药的二级质谱总离子流色谱图, 基线平直, S/N 较一级质谱得到了大幅度提高, 相关数据列于表 1, 增幅最大的是灭蚊灵, 达 34.6 倍; 增幅最小的是  $\alpha$ -硫丹, 为 1.1 倍。

在 MS/MS 技术中, 二级质谱图显示了目标化合物子离子的质荷比及相对丰度, 这对其定性

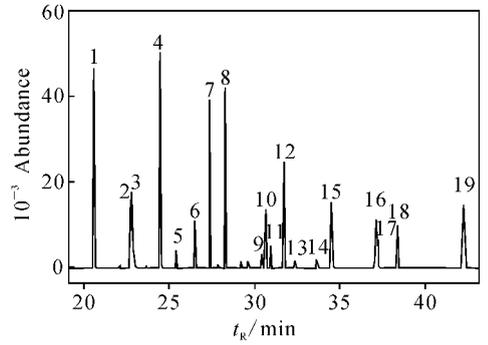


图 1  $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  19 种 OCPs 标准溶液 MS/MS 总离子流色谱图

Fig. 1 TIC MS/MS chromatogram obtained by GC-IT-MS/MS for the analysis of standard solution containing  $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  of 19 OCPs

分析具有重要的参考价值。表 1 给出了 19 种有机氯农药二级质谱定性定量离子的质荷比及相对丰度的测试数据, 可为有机氯农药 MS/MS 定性分析提供参考。

### 2.4 方法验证

**2.4.1 准确度和精密度** 测定草鱼空白肌肉组织中添加浓度为  $5.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $10 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  的样品 ( $n=5$ ) 时, 计算其回收率和相对标准偏差 (RSD)。结果表明, 19 种有机氯农药的加标回收率为 76.2%~106%, RSD 为 4.8%~11%, 相关数据列于表 2。草鱼空白肌肉组织样及加标样的 MS/MS 总离子流色谱图示于图 2。

**2.4.2 线性范围** GC-IT-MS/MS 法的线性范围较宽, 测定  $0.01 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 19 种有机氯农药混合标准溶液, 其标准曲线回归方程中的相关系数为 0.970 6~1.000。

**2.4.3 检测限** 检测限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 的计算是按照本方法所建立的样品处理程序测定  $5.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  的加标试样, 在信噪比 (S/N) 为 3 和 10 的条件下分别计算出来的。表 2 显示, LOD 和 LOQ 的范围分别为  $0.03 \sim 1.42 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $0.10 \sim 4.27 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 其中  $\gamma$ -HCH 的 LOD 和 LOQ 值最低, 分别为  $0.03 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 狄氏剂的 LOD 和 LOQ 值最高, 分别为  $1.42 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $4.27 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

表 1 19 种有机氯农药一级和二级质谱的信噪比、碰撞诱导解离电压、二级质谱子离子及其相对丰度

Table 1 The signal/noise ratio(S/N), collision-in-duced dissociation(CID), quantitation ions, relative abundance of 19 OCPs by GC-IT-MS/MS

峰序号	有机氯农药	一级质谱 信噪比	二级质谱 信噪比	碰撞诱导 解离电压/ V	一级质谱 特征离子/ ( <i>m/z</i> )	母离子/ ( <i>m/z</i> )	子离子/( <i>m/z</i> )和相对丰度/%
1	HCB	24	750	1.00	214, 249, 284	284	248(18), 249(100), 282(72)
2	$\alpha$ -HCH	58	215	0.65	181, 183, 219	183	145(100), 146(99), 147(86)
3	Quintozene	37	210	0.20	237, 265, 295	265	179(34), 235(39), 237(100)
4	$\gamma$ -HCH	72	1 236	0.75	181, 183, 219	183	145(95), 146(100), 147(87)
5	Heptachlor	22	31	0.60	272, 337, 372	337	266(50), 302(75), 335(100)
6	Aldrin	53	369	0.60	263, 293, 329	293	255(100), 256(82), 257(91)
7	$\beta$ -HCH	48	1 042	0.80	181, 183, 219	183	145(88), 146(100), 147(76)
8	$\delta$ -HCH	35	451	0.70	181, 183, 219	183	145(93), 146(100), 147(93.8)
9	Endosulfan I	17	19	0.80	195, 265, 339	265	229(19), 230(29), 263(100)
10	<i>trans</i> -Chlordane	68	506	0.60	373, 375	284	299(100), 301(63), 335(97)
11	<i>cis</i> -Chlordane	15	116	0.60	373, 375	375	299(25), 301(59), 337(100)
12	<i>p, p'</i> -DDE	37	719	0.85	176, 247, 318	318	246(100), 248(47), 281(34)
13	Dieldrin	16	31	0.50	277, 345, 380	277	273(36), 274(100), 275(76)
14	Endrin	7	26	0.55	281, 263, 345	281	278(9), 279(100), 281(39)
15	<i>o, p'</i> -DDT	13	204	0.60	165, 199, 235	235	165(67), 199(60), 200(100)
16	<i>p, p'</i> -DDD	20	193	0.50	165, 199, 235	235	165(58), 199(48), 200(100)
17	Endosulfan II	20	193	0.60	195, 267, 339	339	233(100), 235(46), 236(21)
18	<i>p, p'</i> -DDT	7	91	0.45	165, 199, 235	235	165(64), 199(46), 200(100)
19	Mirex	14	485	0.55	237, 272	272	236(43), 237(100), 269(9)

注:1. 信噪比(S/N)由 0.03 mg · L<sup>-1</sup>有机氯农药混合标准溶液产生;2. 下划线表示定量离子

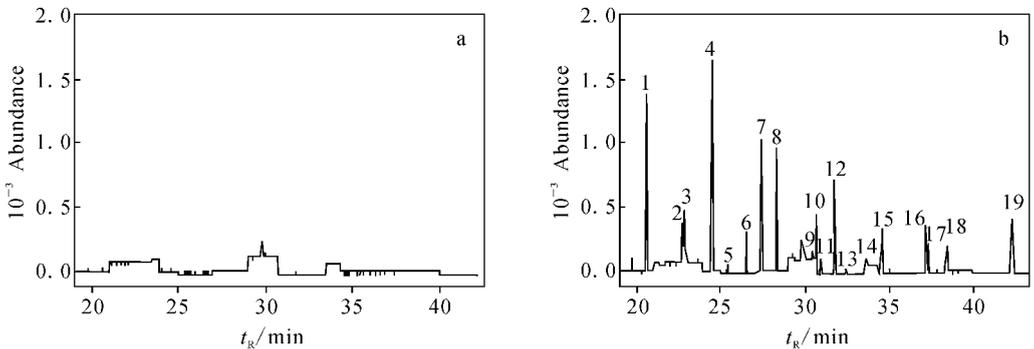


图 2 草鱼空白肌肉组织样(a)及其

5.0  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  19 种 OCPs 加标样(b)的 MS/MS 总离子流色谱图

Fig. 2 TIC MS/MS chromatogram of grass carp blank samples(a) and the 5.0  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  19 OCPs in spiked grass carp muscle samples(b)

表 2 19 种有机氯农药的线性范围、相关系数、检测限、加标回收率及相对标准偏差

Table 2 Validation parameters of 19 OCPs obtained with the GC-IT-MS/MS method( $n=5$ )

有机氯农药	加标浓度				线性范围/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	相关系数	检测限/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	定量限/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
	5.0 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$		10.0 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$					
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%				
HCB	94.6	7.7	97.8	8.3	0.000 2~10	0.999 3	0.04	0.12
$\alpha$ -HCH	86.7	5.3	93.3	5.5	0.000 7~10	0.985 0	0.15	0.51
Quintozene	92.0	6.2	86.7	7.9	0.000 7~10	1.000	0.17	0.52
$\gamma$ -HCH	96.5	4.9	104.4	5.8	0.000 1~10	0.983 1	0.03	0.10
Heptachlor	80.8	6.8	76.2	10.3	0.004~100	0.971 8	0.57	1.72
Aldrin	87.3	6.4	84.0	7.2	0.000 5~10	0.989 3	0.31	0.96
$\beta$ -HCH	86.2	5.4	91.5	6.1	0.000 2~10	0.997 8	0.05	0.17
$\delta$ -HCH	83.4	6.5	88.7	8.7	0.000 2~10	0.999 5	0.05	0.17
Endosulfan I	78.8	9.6	87.2	10.8	0.006~100	0.970 6	0.41	2.44
<i>trans</i> -Chlordane	88.3	8.1	91.7	7.4	0.000 5~10	0.979 1	0.24	0.75
<i>cis</i> -Chlordane	91.3	6.5	94.9	8.0	0.003 6~10	0.990 7	0.50	1.52
<i>p,p'</i> -DDE	106	7.0	103.8	6.4	0.000 4~10	0.995 4	0.15	0.46
Dieldrin	89.8	9.5	93.9	7.8	0.015~100	0.977 8	1.42	4.27
Endrin	94.1	11	95.6	9.6	0.015~100	0.984 2	1.41	4.21
<i>o,p'</i> -DDT	101.7	5.1	89.8	9.8	0.000 5~10	1.000	0.25	0.83
<i>p,p'</i> -DDD	90.0	8.7	93.6	10.4	0.001~10	1.000	0.45	1.39
Endosulfan II	91.7	7.9	87.5	8.2	0.001~10	0.987 2	0.34	1.02
<i>p,p'</i> -DDT	80.4	4.8	79.1	7.2	0.000 7~10	1.000	0.37	1.15
Mirex	86.1	6.5	92.7	5.0	0.001~10	1.000	0.25	0.83

## 2.5 实际样品测定

应用本方法测定了长江圆口铜鱼体中有机氯农药的残留量,对检出的六氯苯、 $\gamma$ -HCH、*p,p'*-DDE、*o,p'*-DDT、*p,p'*-DDD 和 *p,p'*-DDT 等农药进行了定性确认。定量测定结果表

明,*p,p'*-DDE 的残留量最大;定性分析结果显示,被检出的有机氯农药与其标准样品的子离子质荷比及相对丰度一致(匹配度为 99%),表明对检出物的定性分析是准确的,其二级总离子流色谱图和二级质谱图示于图 3。

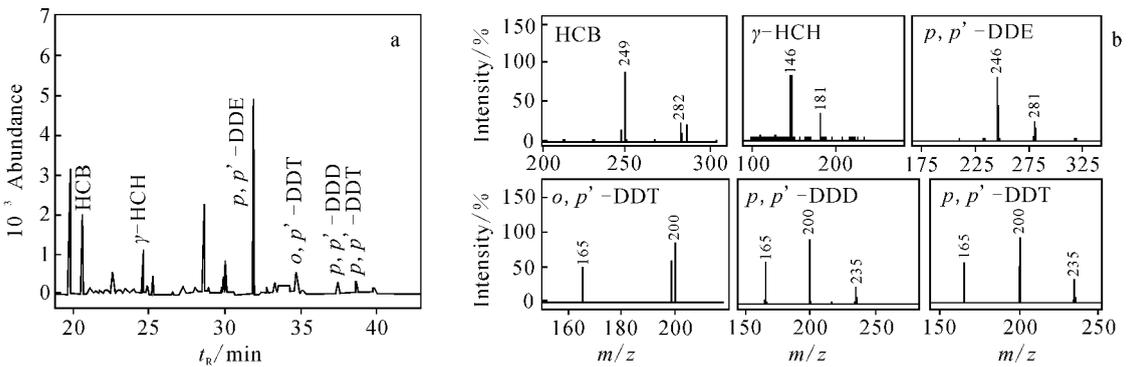


图 3 圆口铜鱼肝脏中有机氯农药定性确证:二级质谱总离子流色谱图(a)及其二级质谱图(b)

Fig. 3 Identification of OCPs in liver of bronze gudgeon:

MS/MS TIC chromatogram (a) and MS/MS spectrogram (b)

## 3 结论

利用 GC/MS 中的二级质谱技术检测 19 种有机氯农药,检测灵敏度得到显著提高,基线平直,有效地降低了背景干扰。19 种有机氯农药二级质谱的子离子质荷比及相对丰度数据有助

于准确地对目标化合物进行定性分析。

GC-IT-MS/MS 方法能应用于鱼体组织中 19 种有机氯农药的定性定量检测,并能扩展至动物性食品中多种有机氯农药的定性定量检测。

## 参考文献:

- [1] WEBER K, GOERKE H. Organochlorine compounds in fish off the antarctic peninsula [J]. *Chemosphere*, 1996, 33: 404-410.
- [2] 《食品中农业化学品残留限量》编委会. 食品中农业化学品残留限量: 食品卷[M]. 北京: 中国标准出版社, 2006: 1 563-1 603.
- [3] Informal coordination of MRLs established in Directives 76/895/EEC, 86/362/EEC, 86/363/EEC, and 90/642/EEC [EB/OL]. [http:// ec. europa. eu/food/plant/protection/resources/09-99-2. pdf](http://ec.europa.eu/food/plant/protection/resources/09-99-2.pdf).
- [4] 张 莹, 王绪卿, 赵丹宇, 等. GB 2763—2005 食品中农药最大残留限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [5] 王联珠, 李晓川, 孙建华, 等. NY5073—2006 无公害食品水产品中有毒有害物质限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [6] E YEHOUEYOU A PAZOU, LALÈYÈ P, BOKO M, et al. Contamination of fish by organochlorine pesticide residues in the ouémé river catchment in the republic of bénin[J]. *Environment International*, 2006, 32(5): 594-599.
- [7] ZHOU R V, ZHU L Z, KONG Q X. Persistent chlorinated pesticides in fish species from Qiantang River in East China[J]. *Chemosphere*, 2007, 68: 838-847.
- [8] COELHAN M, STROHMEIER J, BARLAS H. Organochlorine levels in edible fish from the Marmara Sea, Turkey[J]. *Environment International*, 2006, 32: 775-780.
- [9] MAŠTOVSKÁ K, LEHOTAY S J. Review practical approaches to fast gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1 000: 153-180.
- [10] 庞国芳, 曹彦忠, 刘永明, 等. GB/T 19650—2006 动物肌肉中 478 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [11] LESUEUR C, KNITTL P, GARTNER M, et al. Analysis of 140 pesticides from conventional farming foodstuff samples after extraction with the modified QuEChERS method[J]. *Food Chemistry*, 2008, 19: 906-914.
- [12] THANH DONG NGUYEN, EUN MI HAN, MI SUK SEO, et al. A multiresidue method for the determination of 203 pesticides in rice paddies using gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 619: 67-74.
- [13] 王云凤, 常春艳, 陈其勇, 等. 凝胶渗透色谱和气相色谱-质谱法测定动物食品中 27 种有机氯和 15 种拟除虫菊酯类农药残留量[J]. *分析测试学报*, 2007, 26(Sup): 253-255.
- [14] 李晓娟, 马晓东, 佟 玲. 串联质谱法在农药残留分析中的应用[J]. *分析测试学报*, 2004, 23(Sup): 265-266.
- [15] GARRIDO FRENICH A, MARTÍNEZ VIDAL J L, CRUZ SICILIA A D, et al. Multiresidue analysis of organochlorine and organophosphorus pesticides in muscle of chicken, pork and lamb by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 558: 42-52.
- [16] FRENICH A G, BOLAÑOS P P, VIDAL J L M. Multiresidue analysis of pesticides in animal liver by gas chromatography using triple quadrupole tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1 153: 194-202.
- [17] FANG J, WANG K X. Multiresidual analysis of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in marine shellfishes by gas chromatography-ion trap mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2007, 35(11): 1 607-1 613.
- [18] BOLAÑOS P P, MORENO J L F, SHTEREVA D D, et al. Development and validation of a multiresidue method for the analysis of 151 pesticide residues in strawberry by gas chromatography coupled to a triple quadrupole mass analyzer[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2007, 21: 2 282-2 294.
- [19] SCHACHTERLE S, FEIGEL C. Pesticide residue analysis in fresh produce by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 1996, 754: 411-422.
- [20] FERNÁNDEZ MORENO J L, ARREBOLA LIÉBANAS F J, GARRIDO A, et al. Evaluation of different sample treatments for determining pesticide residues in fat vegetable matrices like avocado by low-pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1 111: 97-105.
- [21] FIDALGO-USED N, BLANCO-GONZÁLEZ E, SANZ-MEDEL A. Sample handling strategies for the determination of persistent trace organic contaminants from biota samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 590: 1-16.