

QuEChERS 结合气相色谱-质谱快速测定 人参提取物中 25 种农药残留

赖青海¹, 王琳琳¹, 石焱¹, 余河水¹, 李薇¹, 曹满², 宋新波^{1*}
(1. 天津中医药大学, 天津 300193; 2. 天津中一制药有限公司, 天津 300193)

[摘要] 目的:采用改良的 QuEChERS 法联合气相色谱-质谱技术,建立一种快速检测人参提取物中 25 种农药残留的分析方法。方法:样品以乙腈提取,经氯化钠、无水硫酸镁盐析后,上清液加入乙二胺-N-丙基硅烷和石墨炭黑分散固相萃取剂进行净化,并采用基质匹配标准曲线法进行定量分析。结果:异狄氏醛,*p,p'*-滴滴涕和甲氧滴滴涕在人参提取物中表现出相对较强的基质效应(ME > 130%),而对硫磷则呈显著的基质效应(ME > 150%),采用基质匹配标准曲线法校正后,25 种农药在 0.01 ~ 1 mg·L⁻¹线性关系良好,相关系数 $r > 0.995 4$,3 个添加水平(0.1,0.5,1.0 μg·g⁻¹)的平均回收率在 81.8% ~ 110.7%,RSD 均 < 15%,定量限(LOQ)在 3 ~ 48 μg·kg⁻¹。结论:该方法能有效减少基质效应,并具有良好的准确度、重复性和灵敏度,适合于人参提取物中多农药残留的测定。

[关键词] QuEChERS; 人参提取物; 农药; 气质联用

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)11-0055-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2015110055

Fast Pesticide Multiresidue Analysis in Panax Ginseng Extract by Gas Chromatography Mass Spectrometry with QuEChERS LAI Qing-hai¹, WANG Lin-lin¹, SHI Yao¹, YU He-shui¹, LI Wei¹, CAO Man², SONG Xin-bo^{1*} (1. Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China; 2. Tianjin Zhong Yi Pharmaceutical Co. Ltd., Tianjin 300193, China)

[Abstract] **Objective:** To establish the chromatographic method for rapid determination of 25 pesticide residues in Ginseng extract by QuEChERS-GC-MS. **Method:** The samples were extracted with acetone which included acetonitrile, the sodium chloride, anhydrous magnesium sulfate salting out process, and cleaned up by PSA and GCB, and reduced the matrix effect by Matrix matched standard curve method. **Result:** The endrin aldehyde, *p, p'*-DDT, methoxychlor showed relatively strong matrix effects (ME > 130%), and parathion showed strong matrix effects (ME > 150%), after the correction of matrix calibration curve, the linear range was 0.01-1 mg·L⁻¹ and $r > 0.995 4$, the recovery range was 81.8% -110.7% in 3 adding level (0.1, 0.5, 1.0 μg·g⁻¹), RSD < 15%, LOQ was 3-48 μg·kg⁻¹. **Conclusion:** The method is accurate, sensitive and suitable for the determination of pesticide residues in ginseng extract.

[Key words] QuEChERS; ginseng extract; pesticides; GC-MS

人参 *Panax ginseng* 为传统中药,具有增强免疫^[1]、调节中枢神经系统^[2]和抗癌^[3]等功效。由于种植管理不规范和不合理喷洒难降解高毒性的有机农药,使人参药材及其提取物具有较高的农药残留,给人类健康带来巨大的安全隐患,因此寻找简便、廉价、高效的多农药残留检测技术具有实

用价值。

2003 年,Anastassiades 等报道的“QuEChERS”方法(quick,easy,cheap,effective,rugged and safe)是基于分散固相萃取(dispersive solid phase extraction,d-SPE)的一种简单、直接的样品制备技术,适用于各种食品和农产品中农药、兽药及真菌毒素的多残

[收稿日期] 20141228(005)

[基金项目] 天津市科技计划项目(12TXGCCX03800)

[第一作者] 赖青海,在读硕士,从事农药残留分析与脱除研究,Tel:022-27423435, E-mail:qihai1998@163.com

[通讯作者] *宋新波,研究员,从事中药保健食品研究与开发,Tel:022-27494976, E-mail:songxinbo@tju.com

留分析。该方法的原理是均质后的样品经乙腈(或酸化乙腈)提取、盐析分层后,采用乙二胺-*N*-丙基硅烷(primary secondary amine, PSA)或其他固相分散萃取剂,如石墨炭黑(graphitized carbon blacks, GCB)和十八烷基硅烷键合硅胶(ostade-cylsilane, ODS或C₁₈)等,与基质中绝大部分干扰物(有机酸、脂肪酸、碳水化合物等)结合,通过离心方式去除,从而达到净化的目的^[4]。

QuEChERS法的优势显著,较固相萃取法(solid phase extraction, SPE)^[5]和液液萃取法(liquid liquid extraction, LLE)^[6]操作简单、使用毒性有机试剂少,且可以避免固相微萃取法(solid phase microextraction, SPME)^[7]和搅拌棒吸附萃取技术(stir bar sorptive extraction, SBSE)^[8]的高成本、样品易残留、纤维性脆等缺点。因此,越来越多的研究人员将QuEChERS法引入到基质成分更为复杂的样品的农药残留分析中(如肉制品、奶制品、茶叶、烟叶、中草药等)。但将QuEChERS法运用于人参提取物的分析尚未见报道。

由于人参提取物基质成分复杂,造成对硫磷,异狄氏醛,*p*,*p'*-滴滴涕和甲氧滴滴涕等农药在分析过程中出现较强的基质效应。本研究采用改良QuEChERS法,对比3种溶剂的提取效果,优化了PSA和GCB的用量以提高净化效果,并采用基质匹配标准曲线法分析样品,为人参提取物中农药残留的快速检测提供方法。

1 材料

GC-MS-QP2010 PLUS系列气质联用分析仪,GC-MS Solution工作站软件,AOC-20i型自动进样器(日本岛津);Rxi-5MS毛细管柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm,美国Restek公司),Milli-Q型超纯水系统(美国Millipore公司),AL 204型1/1万天平(瑞士Mettlertoledo公司)。

无农药残留的人参提取物样品由天津中一制药有限公司提供。乙腈(色谱纯,美国Fisher Scientific公司);氯化钠、无水MgSO₄(分析纯,北京百灵威公司);PSA, GCB(分析纯,天津博纳艾杰尔公司);25种农药对照品的质量浓度均为1 000 mg·L⁻¹,分别购于上海安普科学仪器有限公司和北京百灵威公司。

2 实验方法

2.1 供试品溶液配制 取人参提取物干粉2.0 g于50 mL聚丙烯具塞离心管中,加入超纯水10 mL溶解后,加入乙腈10 mL,涡旋提取1 min;使加入无水MgSO₄ 4 g和氯化钠1 g,手握大力振荡1 min后,以

4 500 r·min⁻¹转速离心10 min;取上清液5 mL于氮吹管中,氮气吹干后,用乙腈1.5 mL复溶。

取上述溶液1.0 mL置于含PSA 75 mg, GCB 10 mg和无水MgSO₄ 150 mg的2 mL塑料离心管中,涡旋混合1 min后,以4 000 r·min⁻¹转速离心5 min;上清液用0.22 μm有机相过滤器过滤,滤液封装于进样小瓶中,供GC-MS检测。

2.2 对照品溶液的配制 准确量取适量25种农药对照品于10 mL量瓶中,用乙腈定容,配制成10 mg·L⁻¹的混合对照品储备溶液,于-18℃保存。以乙腈稀释储备液,配制成0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 mg·L⁻¹的系列对照品溶液。

取空白的人参提取物样品,按照2.1项下方法进行前处理。取样品提取溶液1.0 mL,用氮气吹近干后,加入混合对照品储备溶液1 mL复溶,制成质量浓度分别为0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 mg·L⁻¹基质匹配对照品溶液。

2.3 GC-MS条件 Rxi-5MS毛细管柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm),进样口温度290℃,载气高纯氦(He),纯度>99.999%,流速1.2 mL·min⁻¹,进样量1.0 μL,进样方式不分流,程序升温(初始温度100℃,保持1 min,以15℃·min⁻¹速率升至170℃,保持2 min,以3℃·min⁻¹升至220℃,以8℃·min⁻¹升至270℃,再以30℃·min⁻¹升至300℃,保持7 min)。

检测器电离方式为电子轰击电离(EI),离子源温度230℃,电子能量70 eV,传输线温度280℃,电子倍增器电压1.0 kV,扫描方式全扫描(SCAN)和选择离子监测(SIM)两种模式。

2.4 监测离子的选择 采用SCAN模式以*m/z* 50~600进行扫描,确定各农药的保留时间,根据各农药的保留时间选取SIM扫描时间段:1~24号农药扫描时间段为8.9~30 min,25号农药为30~37 min。定量时采用SIM模式,选择1个丰度较高的离子作为定量离子和2个特征离子作为定性离子进行检测。根据保留时间和离子丰度比定性,根据定量离子的峰面积定量。25种农药的离子参数见表1,GC-MS(SIM)见图1。

2.5 基质的测定 分别采用2.2项下基质匹配对照品溶液和系列对照品溶液制作标准曲线,通过对比各目标成分中两个标准曲线的斜率来考察基质效应(matrix effect, ME)。

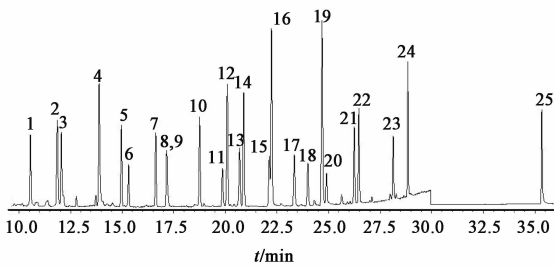
$$ME = A/B \times 100\%$$

A为目标成分在基质匹配对照品系列溶液中

表 1 GC-MS 分析的 25 种农药的名称、保留时间及定性、定量选择离子参数、标准曲线、线性关系和定量限

Table 1 Pesticide class, retention time, qualitative and quantitative selected ions parameters for the GC-MS analysis, and the results of standard curve, linearity and limit of quantification (LOQ)

序号	农药名称	保留时间 /min	定量离子 /m/z	定性离子 /m/z	回归方程	r	LOQ / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
1	α -六六六	10.62	181	183, 219	$Y = 325\ 061X - 1\ 975.4$	0.999 9	5
2	β -六六六	11.94	183	181, 219	$Y = 590\ 605X - 5\ 672.5$	0.999 5	5
3	五氯硝基苯	12.13	295	237, 265	$Y = 131\ 831X - 400.2$	0.999 5	22
4	五氯苯胺	13.97	265	263, 267	$Y = 794\ 504X - 2\ 347.1$	0.999 5	8
5	七氯	15.04	272	270, 337	$Y = 283\ 271X - 740.6$	0.998 5	9
6	精甲霜灵	15.41	206	249, 234	$Y = 279\ 105X - 4\ 066.2$	0.999 7	6
7	艾氏剂	16.71	263	265, 293	$Y = 234\ 987X - 379.0$	0.999 5	10
8	毒死蜱	17.24	314	286, 258	$Y = 304\ 432X - 1\ 166.0$	0.999 2	12
9	对硫磷	17.32	291	186, 235	$Y = 298\ 124X - 1\ 078.6$	0.998 1	25
10	环氧七氯	18.84	353	351, 355	$Y = 352\ 737X - 690.6$	0.999 8	5
11	腐霉利	19.96	283	285, 255	$Y = 388\ 136X + 728.9$	0.998 5	23
12	氯丹	20.18	373	375, 377	$Y = 519\ 080X - 562.4$	0.999 6	10
13	α -硫丹	20.78	241	265, 339	$Y = 90\ 668X - 539.0$	0.999 7	28
14	顺式-氯丹	20.98	373	375, 377	$Y = 455\ 998X - 659.2$	0.999 6	11
15	狄氏剂	22.23	263	380, 345	$Y = 105\ 262X - 301.7$	0.999 6	17
16	<i>p,p'</i> -滴滴伊	22.33	318	248, 316	$Y = 803\ 189X - 1\ 969.9$	0.999 2	4
17	异狄氏剂	23.43	263	345, 317	$Y = 148\ 990X - 599.7$	0.999 0	18
18	β -硫丹	24.10	241	265, 339	$Y = 56\ 974X + 358.5$	0.999 7	48
19	<i>m,p'</i> -滴滴滴	24.78	235	237, 239	$Y = 1\ 540\ 114X - 28\ 100.0$	0.999 3	3
20	恶霜灵	25.00	163	233, 278	$Y = 379\ 755X - 3\ 364.4$	0.999 1	18
21	异狄氏醛	26.33	345	250, 343	$Y = 124\ 622X - 207.2$	0.9980	15
22	<i>p,p'</i> -滴滴涕	26.55	235	237, 165	$Y = 706\ 417X - 2\ 975.6$	0.997 5	24
23	异狄氏剂酮	28.21	317	250, 281	$Y = 193\ 930X - 167.5$	0.998 9	33
24	甲氧滴滴涕	28.91	227	228, 212	$Y = 1\ 755\ 667X + 103.0$	0.995 4	23
25	噻菌酯	35.41	344	388, 345	$Y = 899\ 488X - 3\ 789.3$	0.998 8	14



1. α -六六六; 2. β -六六六; 3. 五氯硝基苯; 4. 五氯苯胺; 5. 七氯; 6. 精甲霜灵; 7. 艾氏剂; 8. 毒死蜱; 9. 对硫磷; 10. 环氧七氯; 11. 腐霉利; 12. 氯丹; 13. α -硫丹; 14. 顺式-氯丹; 15. 狄氏剂; 16. *p,p'*-滴滴伊; 17. 异狄氏剂; 18. β -硫丹; 19. *m,p'*-滴滴滴; 20. 恶霜灵; 21. 异狄氏醛; 22. *p,p'*-滴滴涕; 23. 异狄氏剂酮; 24. 甲氧滴滴涕; 25. 噻菌酯

图 1 25 种农药混合对照品 GC-MS (SIM 扫描)

Fig. 1 25 kinds of pesticide mixed standard chromatogram SIM

准曲线的斜率, B 为目标成分在系列对照品溶液中

标准曲线的斜率。ME > 100% 呈基质增强效应; ME < 100% 呈基质减弱效应; ME > 150% 则呈显著的基质增强效应。

2.6 方法学验证

2.6.1 基质匹配校准曲线、线性关系和定量限 (LOQ) 采用 2.2 项下的基质匹配对照品溶液, 分别取 1 μL 供 GC-MS 分析, 并根据分析成分的质量浓度和响应值峰面积关系绘制标准曲线, 线性范围 0.01 ~ 1.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。当取样量为 2.0 g 时, 以信噪比 S/N = 10 时确定每种农药的定量限, 结果见表 1。从结果可以看出, 25 种农药的线性关系良好, 线性系数 $r \geq 0.995 4$, 定量限 3 ~ 48 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2.6.2 精密度试验 按照 2.3 项下色谱条件, 分别取 0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的对照品溶液 1 μL , 重复进样 6 次,

测定峰面积,结果25种农药峰面积的RSD在1.1%~6.2%,表明仪器精密度良好。

2.6.3 稳定性试验 供试品溶液按2.1项下的方法处理,置于室温,分别于0,2,4,8,12,24 h依法测定峰面积,结果25种农药峰面积的RSD在1.3%~7.0%,表明24 h内稳定性良好。

2.6.4 重复性试验 精密称定人参样品2.0 g,以

1.0,0.5,0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 3个水平添加,按2.1项下步骤进行前处理,取1 μL 进检测器分析,平行检测6次,RSD < 15%,重复性良好。

2.6.5 加标回收率试验 按上述2.1项下步骤进行操作,25种农药按照1.0,0.5,0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 3个水平添加,加标回收率在81.8%~110.7%,符合检测要求,结果见表2。

表2 25种农药在人参提取物中的平均加标回收率和相对标准偏差(n=6)

Table 2 Limits of recoveries(Rec) and relative standard deviations(RSD) for 25 pesticides spiked in Ginseng extract (n=6)

No.	名称	英文名	Rec/%	RSD/%	No.	名称	英文名	Rec/%	RSD/%
1	α -六六六	α -BHC	98.3	5.0	14	顺式-氯丹	cis-chlordane	87.1	2.1
			94.2	9.3				91.0	2.4
			93.3	8.5				95.0	5.8
2	β -六六六	β -BHC	90.3	4.6	15	狄氏剂	dieldrin	100.3	2.8
			101.0	4.7				107.7	8.5
			85.8	13.5				94.2	14.7
3	五氯硝基苯	PCNB	95.8	5.7	16	<i>p,p'</i> -滴滴伊	<i>p,p'</i> -DDE	103.9	2.3
			99.8	6.7				89.5	4.0
			97.5	11.0				94.2	3.6
4	五氯苯胺	PCA	99.4	1.8	17	异狄氏剂	endrin	93.0	3.4
			92.7	3.8				96.8	12.5
			92.5	9.0				93.4	14.2
5	七氯	heptachlor	91.4	2.1	18	β -硫丹	endosulfan II	92.4	5.3
			110.7	3.6				99.3	9.1
			91.7	9.6				86.7	8.7
6	精甲霜灵	mefenoxam	104.5	5.9	19	<i>m,p'</i> -滴滴滴	<i>m,p'</i> -DDD	93.8	8.9
			97.8	3.0				93.3	3.6
			85.8	14.3				81.8	27.5
7	艾氏剂	aldrin	97.4	1.3	20	恶霜灵	oxadixyl	98.1	5.0
			108.0	5.4				98.8	9.2
			94.2	9.2				90.0	13.7
8	毒死蜱	chlorpyrifos	94.0	1.9	21	异狄氏醛	endrin aldehyde	92.7	13.0
			92.8	6.9				101.8	10.0
			88.3	3.8				87.1	10.9
9	对硫磷	parathion	97.1	5.3	22	<i>p,p'</i> -滴滴涕	<i>p,p'</i> -DDT	93.1	4.7
			88.3	6.6				84.7	8.0
			89.2	4.3				96.2	13.3
10	环氧七氯	heptachlor epoxide	93.2	1.3	23	异狄氏剂酮	endrin ketone	87.2	4.1
			85.7	3.8				97.7	2.5
			93.3	5.5				91.7	10.1
11	腐霉利	procymidone	101.9	3.0	24	甲氧滴滴涕	methoxychlor	95.4	10.4
			99.2	1.2				101.0	9.3
			95.8	6.5				89.2	10.6
12	氯丹	chlordane	93.6	2.1	25	啞菌酯	azoxystrobin	90.7	2.3
			94.2	3.2				94.8	2.4
			87.5	7.3				100.8	5.6
13	α -硫丹	endosulfan I	103.4	8.8					
			108.3	5.9					
			95.8	10.5					

2.7 提取溶剂的优化 根据农药及样品的特性,提取溶剂有多种选择,常用提取溶剂为丙酮、环己烷、乙腈等^[9-10]。采用上述 3 种溶剂进行对比研究,结果显示提取效率从高到低为乙腈 > 丙酮 > 环己烷。乙腈和丙酮对 25 种农药均有较好的提取效果,但丙酮对异狄氏醛和 β -硫丹的提取效果不及乙腈;而环己烷对五氯苯胺、精甲霜灵、腐霉利、恶霜灵、异狄氏醛和啞菌酯的提取效果不理想,其中对啞菌酯无明显提取效果。

另外,在减少杂质引入方面,环己烷最优、乙腈次之、丙酮较差。环己烷能有效减少极性杂质成分和色素的溶出,使样品呈无色透明状;乙腈较丙酮更有效地减少蜡质、脂肪、蛋白质、色素等基质成分的干扰^[11],故乙腈和丙酮处理的样品分别呈浅黄色和棕黄色。所以,本实验选择了乙腈作为提取溶剂。

2.8 净化剂的优化 农药残留分析过程中常用的吸附剂有 PSA, GCB, C₁₈, Florisil 和中性氧化铝等。在人参、西洋参等中药材的农药残留分析中,联合使用 PSA 和 GCB 吸附剂能够去除大量的基质杂质^[12],因此本研究采用 PSA, GCB 组合作为净化剂,并考察其用量。

考察 PSA (25, 50, 75, 100, 125 mg) 的用量对样品净化效果的影响,结果发现农药的回收率无显著变化;当 PSA 的用量为 75 mg 时,去除色素杂质的效果最佳,且颜色不再随用量增加而变化。进一步考察 PSA-GCB 组合的用量对净化效果的影响。结果表明,随 GCB 的量增大,提取溶液渐变为无色;但五氯硝基苯 (PCNB)、五氯苯胺 (PCA)、毒死蜱 (chlorpyrifos) 的回收率则呈减小的趋势,见图 2。因此,选取 PSA-GCB (75 mg:10 mg) 为最佳用量,能有效避免上述农药的损失,且能达到明显的净化效果。

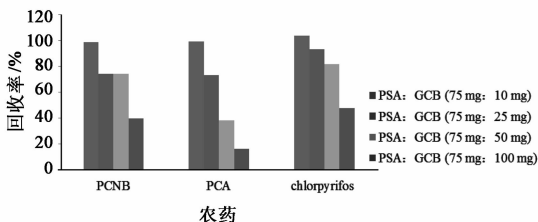


图 2 PSA 和 GCB 吸附剂对五氯硝基苯、五氯苯胺和毒死蜱吸附量的影响

Fig. 2 Effect of PCNB, PCA, chlordane by PSA and GCB adsorbent

2.9 基质效应 基质效应是指在分析过程中某种目标成分的浓度或质量,受到样品中的一个或多个未知成分干扰的现象。利用气相色谱分析中草药中

的农药残留时,基质效应常常会显著影响某些农药分析结果的准确性。结果显示大部分农药残留呈基质增强效应;而异狄氏醛 (endrin aldehyde), p, p' -滴滴涕 (p, p' -DDT), 甲氧滴滴涕 (methoxychlor) 呈相对较强的基质效应 (ME > 130%); 对硫磷 (parathion) 则呈显著的基质增强效应 (ME > 150%), 见图 3。

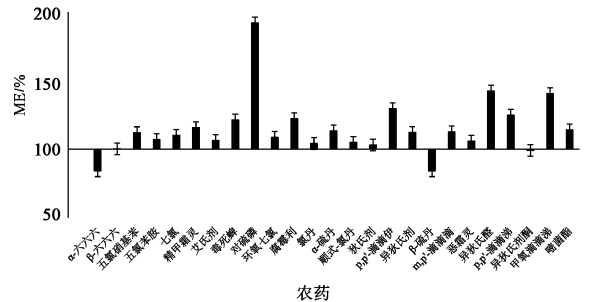


图 3 25 种农药在人参乙醇提取物中的基质效应

Fig. 3 Matrix effects of the 25 pesticides in in Ginseng extract

基质效应的产生,主要是由于纯标准物容易被进样口或色谱柱上的活性位点吸附,而当大量基质成分存在时,活性位点被基质屏蔽,使更多的目标成分进到检测器,从而含量相对增大^[13]。因此本实验采用空白基质配制对照品溶液,即在纯系列对照品液中加入等量的空白基质成分,使纯对照物获得与样品相同的基质屏蔽作用,从而很大程度地减少了基质效应的影响,使分析结果更准确,见 2.6.5 项下加样回收率部分的结果。

3 结论

本实验在 QuEChERS 方法的基础上,进行提取与净化方面的优化,采用乙腈作溶剂进行提取,选取 PSA-GCB (75 mg: 10 mg) 作为净化剂,并采用基质匹配对照品溶液法降低基质效应的影响,对人参提取物中 25 种有机农药残留进行 GC-MS 分析。结果表明,该方法具有良好的回收率和重复性,并简化了操作程序,减少毒性有机溶剂的使用,并提高了提取效率与基质的净化效果,实现了快速、简便、精确和同时分析的要求。

[参考文献]

[1] Hwang I, Ahn G, Park E, et al. An acidic polysaccharide of *Panax ginseng* ameliorates experimental autoimmune encephalomyelitis and induces regulatory T cells[J]. Immunol Lett, 2011, 138 (2): 169-178.
[2] López M V N, Cuadrado M P G, Ruiz-Poveda O M P,

- et al. Neuroprotective effect of individual ginsenosides on astrocytes primary culture [J]. *Biochim Biophys Acta-Gen Subjects*, 2007, 1770 (9):1308-1316.
- [3] Jiao L, Zhang X, Li B, et al. Anti-tumour and immunomodulatory activities of oligosaccharides isolated from *Panax ginseng* C. A. Meyer [J]. *Int J Biol Macromol*, 2014, 65:229-233.
- [4] Lehotay S J, Son K A, Kwon H, et al. Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217 (16):2548-2560.
- [5] Yang X, Zhang H, Liu Y, et al. Multiresidue method for determination of 88 pesticides in berry fruits using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry: Determination of 88 pesticides in berries using SPE and GC-MS [J]. *Food Chem*, 2011, 127 (2):855-865.
- [6] Wu J, Lu J, Wilson C, et al. Effective liquid-liquid extraction method for analysis of pyrethroid and phenylpyrazole pesticides in emulsion-prone surface water samples [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217 (41): 6327-6333.
- [7] Mohammadi A, Ameli A, Alizadeh N. Headspace solid-phase microextraction using a dodecylsulfate-doped polypyrrole film coupled to ion mobility spectrometry for the simultaneous determination of atrazine and ametryn in soil and water samples [J]. *Talanta*, 2009, 78 (3): 1107-1114.
- [8] Ochiai N, Sasamoto K, Kanda H, et al. Optimization of a multi-residue screening method for the determination of 85 pesticides in selected food matrices by stir bar sorptive extraction and thermal desorption GC-MS [J]. *J Sep Sci*, 2005, 28 (9-10):1083-1092.
- [9] Xu R, Wu J, Liu Y, et al. Analysis of pesticide residues using the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in traditional Chinese medicine by gas chromatography with electron capture detection [J]. *Chemosphere*, 2011, 84 (7):908-912.
- [10] Wang Y, Jin H, Ma S, et al. Determination of 195 pesticide residues in Chinese herbs by gas chromatography-mass spectrometry using analyte protectants [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218 (2):334-342.
- [11] Hu Y, Wan L, Zhang J, et al. Rapid determination of pesticide residues in Chinese materia medica using QuEChERS sample preparation followed by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *APSB*, 2012, 2 (3):286-293.
- [12] Wu J, Liu Y, Zhao R, et al. Fast pesticide multiresidue analysis in American ginseng (*Panax quinquefolium* L.) by gas chromatography with electron capture detection [J]. *J Nat Med*, 2011, 65 (2): 406-409.
- [13] 陈晓水, 边照阳, 杨飞, 等. 对比3种不同的QuEChERS前处理方式在气相色谱-串联质谱检测分析烟草中上百种农药残留中的应用 [J]. *色谱*, 2013 (11):1116-1128.

[责任编辑 顾雪竹]