

# 柑橘果实中 3 种有机磷农药残留分析及毒死蜱降解动态研究

齐伟婧<sup>1</sup>, 张红艳<sup>1,2</sup>, 邓秀新<sup>1,3</sup>, 徐娟<sup>1,2,3\*</sup>

(<sup>1</sup>华中农业大学园艺林学学院, 武汉 430070; <sup>2</sup>园艺植物生物学教育部重点实验室, 武汉 430070; <sup>3</sup>作物遗传改良国家重点实验室, 武汉 430070)

**摘要:**以温州蜜柑‘国庆一号’为试材, 探讨柑橘果实中乐果、杀扑磷、毒死蜱 3 种有机磷农药残留的提取和分析方法及毒死蜱在柑橘果实中的降解规律。结果表明: 对样品进行前处理可达到较好提取效果; 对液相色谱检测条件优化后, 建立了提取和检测柑橘中乐果、杀扑磷、毒死蜱的固相萃取—高效液相色谱方法, 用该方法对 3 种有机磷农药最低检测限分别为 0.244、0.306 及 0.409  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 回收率 (74.76% ~ 99.16%) 和精密度 (相对标准偏差 1.01% ~ 10.08%) 达到单次洗脱进行多残留分析的要求。毒死蜱降解动态研究表明: 其残留量和降解速率果皮中都比果肉中快, 喷药 30 d 后果实中残留极少; 在果皮中的半衰期为 10.71 ~ 10.88 d, 果肉中的半衰期为 13.55 ~ 13.85 d; 1 1 000 和 1 2 000 两种用药浓度对柑橘果实中残留量的影响差异不大。

**关键词:**柑橘; 有机磷农药; 农药残留; 固相萃取—高效液相色谱; 降解动态

中图分类号: S 666 文献标识码: A 文章编号: 0513-353X (2009) 03-0453-06

## Residues Analysis and Degradation Dynamic of Organophosphorus Pesticides in Citrus Fruits

Q I Wei-jing<sup>1</sup>, ZHANG Hong-yan<sup>1,2</sup>, DENG Xiu-xin<sup>1,3</sup>, and XU Juan<sup>1,2,3\*</sup>

(<sup>1</sup>College of Horticulture and Forestry, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; <sup>2</sup>Key Laboratory of Horticultural Plant Biology, Ministry of Education, Wuhan 430070, China; <sup>3</sup>National Key Laboratory of Genetic Improvement, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** Conditions for pretreatment and determination of organophosphorus pesticide residues contained in fruits of *Citrus unshiu* Marc. ‘Guoqing 1’ were optimized. Furthermore, the dynamical regularity of chlorpyrifos in citrus fruits was studied. The results showed that pretreatment techniques were suitable for citrus sample. The limits of detection for dimethoate, methidathion and chlorpyrifos were 0.244, 0.306 and 0.409  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  respectively, the average recoveries were from 74.76% to 99.16%, and the relative standard derivation (RSD) were between 1.01% and 10.08%, which met the requirements of multiple residues analysis in a single run. More pesticide residues and faster dynamical regularity of chlorpyrifos were found in the peel than in the pulp of citrus, and almost no residue was found in fruits after 30 days of spraying. The half-life of the pesticide was significantly different between the citrus fruits treated with different pesticide concentrations. The degeneration of chlorpyrifos residue in citrus peel and pulp were 10.71 - 10.88 d and 13.55 - 13.85 d respectively.

**Key words:** citrus; organophosphorus pesticides; pesticide residues; solid phase extraction - high performance liquid chromatography (SPE - HPLC); dynamical regularity

收稿日期: 2008 - 08 - 01; 修回日期: 2009 - 03 - 03

基金项目: 教育部创新团队发展计划项目 (RT0548); 公益性行业 (农业) 科研专项经费项目 (nyhyzx07-023)

\* 通讯作者 Author for correspondence (E-mail: xujuan@mail.hzau.edu.cn; Tel: 027-87286965)

齐伟婧现工作单位: 山东省昌邑市林业局, 邮政编码: 261314.

中国柑橘产量居世界前列,完善其农药残留分析检测技术十分必要(陈小帆等,2006;陈石榕,2006;孙震等,2007;王光锋等,2007)。近年来,人们开发了一些检测农药残留的方法(Blasco & Font, 2003;洪振涛等,2005;Masahiro et al, 2005),我国也制定了水果中农药最大残留限量(MRLs)标准,但同世界上主要水果贸易国在标准制定方面还存在很大差距。在目前我国农药市场中,有机磷农药作为主要杀虫剂得到广泛应用,其中使用较多的品种为毒死蜱(商品名为乐斯本)。由于同种农药在不同作物上的降解动态以及半衰期不同(陈振德等,2006),本试验中以温州蜜柑‘国庆一号’(Citrus unshiu Marc ‘Guoqing 1’)为试材,探讨柑橘果实中有机磷农药残留分析方法,研究毒死蜱在其果实中的降解动态,以期为柑橘果品安全生产提供科学依据和应用指导。

## 1 材料与方 法

试验于2006年9—11月进行。柑橘材料选自华中农业大学国家柑橘育种中心资源圃,品种为温州蜜柑‘国庆一号’(Citrus unshiu Marc ‘Guoqing 1’)。采样树为枳砧,树龄15年,生长发育正常,常规栽培管理。毒死蜱(48%乐斯本乳油,山东农药工业股份有限公司生产)动态分析参照我国《农药残留试验准则》(全国农药标准化技术委员会,2000)的要求进行设计。设两种浓度(1 1000和1 2000),喷洒3次(9月6日、9月13日和9月20日下午喷洒),以不喷药为对照。每处理2株,3次重复。处理间设保护行。最后一次喷药结束0、1、3、7、14、21、30、45 d采样。随机从每株不同方位采取健康果实,每个处理采果30个,混合后,四分法取样。果实不用水洗,将果皮与果肉分离,放在-20℃冰箱保存备用。HPLC色谱检测柑橘毒死蜱残留量的条件:流动相为乙腈:水=8:2,其它色谱条件同上。重复3次。

3种有机磷农药(乐果、杀扑磷和毒死蜱标准品购自Sigma公司)用甲醇分别配成2、2和5 mg·mL<sup>-1</sup>的标准溶液在4℃冰箱中保存,待用时配成所需要的浓度。用高效液相色谱仪(美国Waters, 1525 Binary pump, 2996 photodiode Array Detector, 717 plus Autosampler)进行检测波长、流动相成分、流速等条件的优化。C<sub>18</sub>柱(HYPERSIL C<sub>18</sub>, 5 μm, 4.6 mm ×250 mm);二极管阵列检测器(PDA)检测,柱温室温,进样量20 μL。重复3次。

样品前处理条件的优化:分别用丙酮与乙酸乙酯为萃取液,提取材料中的残留农药。将样品在匀浆机中搅成碎末,称取20.0 g置烧杯中,加50 mL萃取液及2 g NaCl,超声波处理10 min后于4 500 g离心10 min。将提取液转移到容量瓶,残渣中加入20 mL萃取液,超声波处理5 min。合并提取液,再分别用5 mL萃取液清洗残渣2次,合并提取液,定容。在提取液中加入4 g NaCl,振荡后静止至出现分层,上层为样品提取液。

用旋转蒸发器将提取液浓缩(温度为45℃)至5 mL,然后用氮吹仪(BF2000-15A,北京八方世纪科技有限公司)吹至1 mL。提取液用预处理后的SPE柱(ODS C<sub>18</sub>小柱,Agilent,美国)净化时分别用不同体积的丙酮、乙酸乙酯淋洗,洗脱液用氮吹仪吹至近干,用甲醇定容至1 mL。重复3次上样,依据色谱分析的回收率确定淋洗液用量。

## 2 结果与分析

### 2.1 农药标准品 HPLC 检测条件的优化

2.1.1 流速 试验过程中流速变化取值0.8~1.5 mL·min<sup>-1</sup>,发现流速为1.4 mL·min<sup>-1</sup>时,出峰时间较早,峰形窄而对称,最终优化流速为1.4 mL·min<sup>-1</sup>。

2.1.2 流动相 70%乙腈与80%甲醇洗脱强度近似。当流动相为乙腈:水=70%:30%时,色谱峰较窄,峰形好,而甲醇:水=80%:20%时,色谱峰较宽,因此确定流动相为乙腈:水=70%:30%。

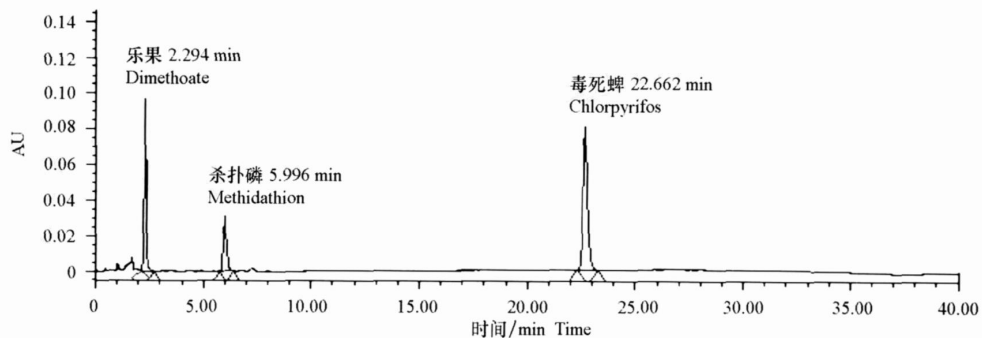
2.1.3 梯度洗脱 在优化流速和流动相后, 发现乐果最容易洗脱, 杀扑磷次之, 毒死蜱最难洗脱。等度洗脱不能同时把 3种有机磷农药分开, 所以洗脱方式确定为梯度洗脱。为确保基线平稳, 洗脱过程中梯度变化不能太大。试验对分析时间与流动相变化进行了优化, 设计了 3种洗脱方法 (表 1)。方法 1与方法 2可缩短洗脱时间, 但基线不稳, 最终确定方法 3为优化的洗脱方式。

2.1.4 检测波长 用 PDA 检测器寻找 3种有机磷农药的最大吸收值结果表明, 杀扑磷在波长 219 nm, 毒死蜱在波长 229、289 nm 处有最大吸收, 乐果在波长小于 240 nm 时才有紫外吸收, 在 200~240 nm 范围内波长越短, 吸收值越大。在优化的色谱条件下 (229 nm) 3种有机磷农药的色谱峰如图 1所示。

表 1 3种洗脱方法

Table 1 Three methods of elution

方法 Method	时间 /min Time	乙腈 /% 水 /% Acetonitrile water
1	0~6.5	50 50
	6.5~10	50 50 80 20
	10~20	80 20
	20~25	80 20 50 50
2	0~6.5	50 50
	6.5~15	50 50 80 20
	15~20	80 20
	20~25	80 20 50 50
3	0~6.5	50 50
	6.5~25	50 50 70 30
	25~30	70 30
	30~35	70 30 50 50

图 1 3种有机磷农药标准样品的色谱图 ( $\lambda = 229 \text{ nm}$ )Fig. 1 The chromatogram of standard substances of three organophosphorus pesticides ( $\lambda = 229 \text{ nm}$ )

## 2.2 农药残留检测前处理条件的优化

2.2.1 提取剂的测定 分别以丙酮与乙酸乙酯作为提取剂进行对比发现, 在提取果皮中的有机磷农药残留时, 乙酸乙酯提取出大量其他物质, 提取效果不如丙酮; 在提取果肉中的有机磷农药残留时, 乙酸乙酯的共萃取物较少, 效果好于丙酮, 检测回收率高。

2.2.2 固相萃取方法 选用 ODS  $C_{18}$  小柱, 净化分 3 步骤。(1) SPE 柱预处理: 初溶剂除去填料中存在的杂质; 终溶剂使填料溶剂化, 建立能使待测物通过而干扰物保留的固定相环境; (2) 加样: 样品溶液加入到预处理后的 SPE 柱, 干扰物被保留在固定相上, 待测物全部或部分通过 SPE 柱; (3) 淋洗固定相: 用合适强度的溶剂洗脱待测物, 尽量不让干扰物被洗脱。

果皮和果肉分别采用丙酮和乙酸乙酯淋洗, 因淋洗剂及用量的不同, 待测物的回收率有差异, 当丙酮的淋洗体积为 3 mL (用于果皮)、乙酸乙酯为 2 mL (用于果肉) 时, 3种有机磷农药的回收率都达到 94% 以上 (表 2)。最终确定柑橘果皮和果肉的萃取方法如表 3。

采用表 3 中的固相萃取方法, 并在各自的特征波长下进行色谱分析, 可得 3种有机磷农药单次洗脱不同波长下的色谱图 (图略)。柑橘果皮提取液色谱分析发现, 在波长为 229 nm 时, 乐果与毒死蜱不能与本底杂质分开, 杀扑磷有较好色谱峰; 乐果和毒死蜱分别在波长为 219、289 nm 时, 有较好

色谱峰。柑橘果肉提取液色谱分析时,在 229 nm 波长下,杀扑磷和毒死蜱能与本底杂质分离,在 219 nm 波长下,乐果有较好色谱峰。

表 2 丙酮 (用于果皮) 和乙酸乙酯 (用于果肉) 淋洗农药的回收率

Table 2 The recovery rates resulted from acetone (for peel) and ethyl-acetone (for pulp) /%

农药 Pesticide	丙酮 /mL Acetone				乙酸乙酯 /mL Ethyl-acetone		
	0	1	2	3	0	1	2
乐果 Dimethoate	75.43 ±4.02	86.32 ±3.16	93.24 ±3.07	94.11 ±3.23	76.13 ±4.66	89.41 ±3.58	98.41 ±2.19
杀扑磷 Methidathion	69.81 ±4.49	76.53 ±3.88	87.12 ±3.75	95.82 ±2.84	71.26 ±4.14	90.62 ±3.20	94.39 ±2.04
毒死蜱 Chlopyrifos	58.63 ±5.01	69.46 ±4.25	81.75 ±3.91	96.31 ±2.76	63.49 ±4.50	87.37 ±2.93	97.36 ±2.15

表 3 柑橘果皮和果肉的固相萃取方法

Table 3 The SPE method used in organophosphorus pesticides extraction from citrus peel and pulp

组织 Tissue	SPE柱预处理 /mL SPE column pretreatment				淋洗液 /mL Elution			
	正己烷 N-hexane	丙酮 Acetone	甲醇 Methanol	乙酸乙酯 Ethyl-acetone	丙酮 Acetone	乙酸乙酯 Ethyl-acetone	丙酮 Acetone	乙酸乙酯 Ethyl-acetone
果皮 Peel	5	5	3	0	3	0		
果肉 Pulp	5	0	3	5	0	2		

### 2.3 SPE - HPLC法有机磷农药的回收率和精密度验证

用已建立的样品提取及净化方法,采用加标法对 3种有机磷农药 (乐果、杀扑磷、毒死蜱) 进行柑橘果皮和果肉的回收率试验,添加 3个浓度分别为 0.05、0.10和 0.50 mg · kg<sup>-1</sup>, 每种农药的每一浓度做 6个平行样,结果见表 4。

可以看出,平均回收率为 74.76% ~ 99.16%, 相对标准偏差为 1.01% ~ 10.08%, 表明建立的分析方法可以满足单次洗脱多残留分析的要求。

表 4 3种有机磷农药的回收率

Table 4 The results of recovery assay with SPE - HPLC of three organophosphorus pesticides in citrus peel and pulp

农药 Pesticide	添加浓度 / (mg · kg <sup>-1</sup> ) Added concentration		平均测定浓度 / (mg · kg <sup>-1</sup> ) Average measured concentration		平均回收率 / % Average recovery		相对标准偏差 / % RSD	
	果皮 Peel	果肉 Pulp	果皮 Peel	果肉 Pulp	果皮 Peel	果肉 Pulp	果皮 Peel	果肉 Pulp
	乐果 Dimethoate	0.05	0.05	0.037	0.038	74.76	76.37	10.08
	0.10	0.10	0.082	0.083	82.35	83.48	3.12	4.73
	0.50	0.50	0.444	0.449	88.82	89.86	2.07	2.56
杀扑磷 Methidathion	0.05	0.05	0.041	0.042	81.38	83.10	1.05	2.29
	0.10	0.10	0.082	0.086	82.37	85.50	3.49	2.09
	0.50	0.50	0.458	0.465	91.51	93.05	2.07	8.57
毒死蜱 Chlopyrifos	0.05	0.05	0.043	0.040	85.95	80.96	1.42	2.41
	0.10	0.10	0.088	0.092	88.41	92.24	2.31	3.68
	0.50	0.50	0.468	0.496	93.69	99.16	1.01	2.38

### 2.4 SPE - HPLC法有机磷农药的标准曲线及最低检出浓度

在确定的色谱条件下,乐果、杀扑磷、毒死蜱标准品分别以 1.0、2.5、5.0、7.5和 10.0 μg · mL<sup>-1</sup>配成混合标准溶液,色谱分析后外标法制作标准曲线。

按照最低检出浓度 (mg · kg<sup>-1</sup>) = 最低检出限 (μg · mL<sup>-1</sup>) × 样品浓缩液定容体积 (mL) × 样品提取液分取倍数 / 称样质量 (g) 的公式计算,样品中乐果、杀扑磷、毒死蜱的最低检出浓度分别为 0.015、0.012及 0.021 mg · kg<sup>-1</sup> (表 5)。

表 5 回归方程及最低检测限

Table 5 The regression equation and the limit of detection

农药 Pesticide	回归方程 Regression equation	相关系数 R	最低检出限 / ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) Limit of detection	样品最低检出浓度 / ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) Sample limit concentration
乐果 Dimethoate	$Y = 10\ 900X + 2\ 660$	0.9980	0.244	0.015
杀扑磷 Methidathion	$Y = 15\ 300X + 4\ 680$	0.9999	0.306	0.012
毒死蜱 Chlorpyrifos	$Y = 41\ 600X + 17\ 000$	0.9972	0.409	0.021

注：X 代表浓度，Y 代表峰面积。当信噪比为 2 1 时确定为最低检出限。

Note: X stands for concentration, Y stands for peak area. The limit of detection was set at the point when S/N = 2.1.

## 2.5 毒死蜱在柑橘中的降解动态分析

毒死蜱在果皮和果肉中降解趋势较一致，且同期相同处理果皮中高于果肉；同期相应部位高浓度的残留量高；同浓度果皮中降解速率较快，喷药 30 d，1 2 000 处理果肉中未检出；喷药 45 d 所有处理果肉中均未检出（图 2）。

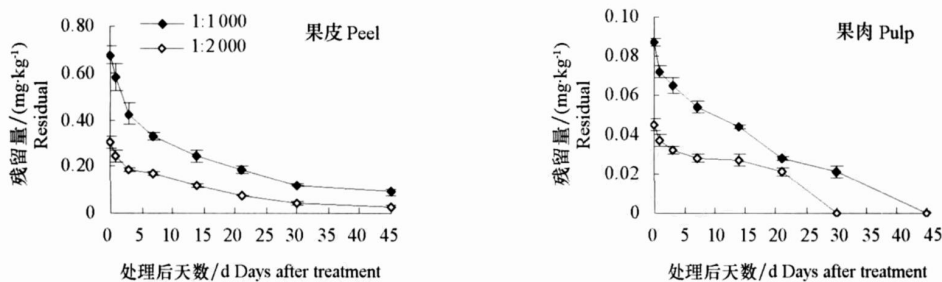


图 2 毒死蜱在柑橘果实不同部位的降解曲线

Fig. 2 Degradation curve of chlorpyrifos in different parts of citrus fruits

利用 DPS 数据处理系统对毒死蜱残留动态进行模拟，根据《农药残留实验标准》（全国农药标准化技术委员会，2000），毒死蜱残留量的降解过程呈负指数函数变化。动态模拟模型为  $C = C_0 e^{-KT}$ ，其中 C 为时间是 T 时的农药残留量； $C_0$  为施药后的原始沉积量；K 为降解系数；T 为施药后天数。当  $C = 1/2C_0$  时，半衰期  $T = \ln 2/k$ ，得出不同处理毒死蜱的半衰期（表 6）。

表 6 不同处理条件下毒死蜱的降解趋势回归方程及半衰期

Table 6 The regression equation and analysis and half-life of degradation of chlorpyrifos

组织 Tissue	处理 Treatment	回归方程 Regression equation	相关系数 R	模型确定数 RR	半衰期 /d Half-life
果皮 Peel	1 1 000	$C = 0.604871e^{-0.064785T}$	0.9702	0.9413	10.71
	1 2 000	$C = 0.268487e^{-0.063760T}$	0.9765	0.9536	10.88
果肉 Pulp	1 1 000	$C = 0.080429e^{-0.051276T}$	0.9841	0.9685	13.55
	1 2 000	$C = 0.040947e^{-0.050075T}$	0.9390	0.8817	13.85

从表 6 还可以看出，两个处理浓度的毒死蜱在柑橘果实中的半衰期无差异，毒死蜱在果肉中的半衰期比在果皮中的略长，与前面的降解趋势相吻合。

## 3 讨论

水果样品提取液中常含有大量色素及其他杂质，简单有效地去除杂质干扰，对样品检测十分重要。固相萃取是农药残留分析中最有效的样品前处理方法之一， $C_{18}$  柱能有效清除水果样品的基质干扰，洗脱液浓缩后直接进行色谱分析（洪振涛等，2005），该效果在本试验中得到进一步证实。

乙腈、丙酮、乙酸乙酯为植物样品有机磷农药残留的常用提取剂 (陈振德 等, 2006; 洪振涛 等, 2005), 乙腈的优点是样品中大多数亲脂性物质如油脂和蜡脂不被萃取, 但价格高、毒性大、净化困难, 而丙酮无上述缺点, 适于糖含量高的样品。本试验认为柑橘果皮、果肉分别用丙酮、乙酸乙酯提取, 分别用 3 mL 丙酮、2 mL 乙酸乙酯淋洗达到较好提取效果。检测条件优化后, 建立了提取并检测柑橘中乐果、杀扑磷、毒死蜱的方法, 3种农药最低检测限为  $0.244 \sim 0.409 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 回收率为  $74.76\% \sim 99.16\%$ , 相对标准偏差为  $1.01\% \sim 10.08\%$ , 达到分析要求; 3种农药样品最低检测浓度分别为  $0.015$ 、 $0.012$  和  $0.021 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 低于我国柑橘最大残留限量标准  $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (陈石榕, 2006)、日本的  $1 \sim 2$ 、 $5$  和  $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (张志恒和苍涛, 2006) 及欧盟的  $0.02$ 、 $2.00$  和  $2.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (张志恒和吴长兴, 2005), 表明方法灵敏度达到柑橘有机磷农药残留进出口检测要求。

本研究还发现, 不同浓度毒死蜱处理的柑橘果实相同组织半衰期基本相同, 但不同组织间存在差异, 果皮中毒死蜱残留降解速率较快, 果肉中的半衰期较长; 同期相比, 柑橘果肉中农药残留量大大低于果皮中。试验结果表明, 毒死蜱施药一个月后, 柑橘果实农药残留非常低。

## References

- Blasco C, Font G. 2003. Solid-phase microextraction liquid chromatography/tandem mass spectrometry to determine postharvest fungicides in fruits. *Anal Chem*, 75: 3606 - 3615.
- Chen Shi-rong. 2006. Analysis and suggestion to standards of MRLs about our county fruits. *Pesticide Science and Administration*, 25 (12): 44 - 48. (in Chinese)
- 陈石榕. 2006. 对我国水果农药残留最大限量标准的分析与建议. *农药科学与管理*, 25 (12): 44 - 48.
- Chen Xiao-fan, Rong Xiao-dong, He Ri-rong, Ruan Le-qiu, Tan Qiang, Luo Zi-juan. 2006. Introduction to domestic and international standards for pesticide residue management in fruits. *Plant Protection*, 32 (6): 18 - 21. (in Chinese)
- 陈小帆, 荣晓东, 何日荣, 阮乐秋, 谭强, 罗子娟. 2006. 国内外水果农药残留管理概况. *植物保护*, 32 (6): 18 - 21.
- Chen Zhen-de, Yuan Yu-wei, Chen Xue-hui, Feng Ming-xiang, Lian Zhi-xin. 2006. Residual dynamics of chlorpyrifos in *Allium tuberosum*. *Journal of Safety and Environment*, 6 (6): 41 - 43. (in Chinese)
- 陈振德, 袁玉伟, 陈雪辉, 冯明祥, 连之新. 2006. 毒死蜱在韭菜中的残留动态研究. *安全与环境学报*, 6 (6): 41 - 43.
- Hong Zhen-tao, Zhang Wei-feng, Nie Jian-rong, Zhuang Zhi-hui, Liu Ying-qi. 2005. Study on applying SPE to analyze pesticide residues in vegetables and fruits. *Guangdong Chemical Industry*, (7): 8 - 10. (in Chinese)
- 洪振涛, 张卫锋, 聂建荣, 庄志辉, 刘颖琪. 2005. 应用固相萃取分析蔬菜水果中农药残留的研究. *广东化工*, (7): 8 - 10.
- Masahiro O, Yoko K, Kazuhiko A. 2005. Rapid method for the determination of 180 pesticide residues in foods by gas chromatography/mass spectrometry and flame photometric detection. *J Pestic Sci*, 30 (4): 368 - 377.
- National Pesticide Standardization Technical Committees. 2000. Chemical industry standards pesticide. 2ed. Beijing: Standard Press of China (in Chinese)
- 全国农药标准化技术委员会. 2000. 化学工业标准汇编农药. 第2版. 北京: 中国标准出版社.
- Sun Zhen, Gu Ya-ping, Qian He. 2007. Development of pesticide residue analyzing technology in fruits and vegetables. *Food Science and Technology*, (1): 15 - 19. (in Chinese)
- 孙震, 顾亚萍, 钱和. 2007. 果蔬中农药残留分析检测技术的发展. *食品科技*, (1): 15 - 19.
- Wang Guang-feng, Tan Jiu-zhou, Chen Bai-jun, Zhang Ruo-hai, Zhang Hua-mao. 2007. Comparison of Chinese and international standards for pesticide residue limit in citrus. *Journal of Hunan Agricultural University: Natural Science Edition*, 33 (3): 138 - 145. (in Chinese)
- 王光锋, 谭九州, 陈白君, 张若海, 张华茂. 2007. 中国与国际柑橘农药残留限量标准比较. *湖南农业大学学报: 自然科学版*, 33 (3): 138 - 145.
- Zhang Zhi-heng, Cang Tao. 2006. The standards of MRLs in citrus of Japanese "positive list". *Zhejiang Citrus*, 23 (3): 32 - 35. (in Chinese)
- 张志恒, 苍涛. 2006. 日本“肯定列表”中柑橘的农药最高残留限量标准. *浙江柑橘*, 23 (3): 32 - 35.
- Zhang Zhi-heng, Wu Chang-xing. 2005. The standards of MRLs of citrus fruits of European Union. *South China Fruits*, 34 (6): 16 - 17. (in Chinese)
- 张志恒, 吴长兴. 2005. 欧盟柑橘果实农药最高残留限量标准. *中国南方果树*, 34 (6): 16 - 17.