

薏苡仁中多种农药残留的测定

李 俊, 王 震, 庞宏宇, 郭晓关, 任玉娟, 吴旭刚*

(贵州省农产品质量安全监督检验测试中心, 农业部农产品质量安全监督检验测试中心(贵阳), 贵州 贵阳 550004)

摘 要: 建立薏苡仁中多种杀虫剂、杀螨剂等杀菌剂农药残留的分析方法。用快速溶剂萃取仪提取, 分别采用固相萃取和凝胶渗透色谱净化, 气相质谱联用测定。通过固相萃取净化处理的样品添加回收率为 72.45%~111.74%, RSD 为 1.47%~5.06%; 凝胶渗透色谱处理的样品添加回收率为 74.70%~106.49%, RSD 为 1.58%~5.08%; 相关系数为 0.9902~0.9995, 最低检出限为 0.002~0.02mg/kg, 最低定量限为 0.005~0.05mg/kg。方法具有高效、准确、灵敏的特点, 适用于薏苡仁中多种农药残留的检测分析。

关键词: 薏苡仁; 农药残留; 快速溶剂萃取仪; 固相萃取; 凝胶渗透色谱; 气相质谱联用仪

Determination of Multiple Pesticide Residues in Coix Seed

LI Jun, WANG Zhen, PANG Hong-yu, GUO Xiao-guan, REN Yu-juan, WU Xu-gang*

(Guizhou Provincial Supervision and Testing Center for Agricultural Product Quality, Supervision and Testing Center for Agricultural Product Quality, Ministry of Agriculture (Guiyang), Guiyang 550004, China)

Abstract: A method to simultaneously determine 43 pesticide residues in coix seed is described in this paper. Samples were extracted by accelerated solvent extraction (ASE), cleaned up by either solid phase extraction (SPE) or gel permeation chromatography (GPC), and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The spike recoveries obtained by SPE and GPC were 72.45%—111.74% and 74.70%—106.49%, and the RSDs 1.47%—5.06% and 1.58%—5.08%, respectively. Correlation coefficients between 1.47% and 5.06% were found for the established calibration curves. The limits of detection (LOD) of the method varied from 0.002 to 0.02 mg/kg, and the limits of quantification (LOQ) from 0.005 to 0.05 mg/kg. The method was efficient, accurate, sensitive and applicable for the simultaneous determination of multiple pesticide residues in coix seed.

Key words: coix seed; pesticide residue; accelerated solvent extraction (ASE); solid phase extraction (SPE); gel permeation chromatography (GPC); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: S481.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)04-0148-05

薏苡仁又名薏苡、薏仁、苡仁米、六谷米等。薏苡仁在我国栽培历史悠久, 是我国古老的药食皆佳的粮种之一, 在我省的黔西南州等地区都有大面积的种植, 是当地农户的主要经济收入之一^[1]。薏苡仁的营养价值很高, 被誉为“世界禾本科植物之王”和“生命健康之禾”, 在日本最近又被列为防癌食品, 因此身价倍增, 主要出口日本、韩国、新加坡等国家。薏苡仁的生产种植中, 由于农业投入品的使用会导致薏苡仁农药残留, 这不但会给消费者带来不利影响, 也会对农户的经济造成损失。因此监测薏苡仁中农药残留对促

进薏苡仁出口和保护人们健康具有积极意义。

目前国内尚未见到薏苡仁中农药残留检测方法的报道, 对于薏苡仁农药残留的检测还没有专门的检测方法, 一般参照蔬菜水果农药残留、粮食作物农药残留的检测方法, 农药的提取主要采用索式萃取法、组织捣碎法、溶剂超声萃取法^[2-5]。加速溶剂萃取法(accelerated solvent extraction, ASE)在固体样品中污染物的萃取方面有广泛的应用^[6-8], 相对以上的萃取方式, 具有高效、低使用成本、低污染、自动化程度高的优点; 薏苡仁和粮食一样, 含有大量的油脂和一些小分子干扰物, 这

收稿日期: 2011-02-14

作者简介: 李俊(1982—), 男, 农艺师, 硕士, 研究方向为食品安全。E-mail: jun182@163.com

* 通信作者 吴旭刚(1972—), 男, 高级兽医师, 硕士, 研究方向为食品安全。E-mail: wu603603@sina.com

些物质在检测分析中会对检测造成干扰,对仪器造成严重污染,凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)是根据体积排阻理论原理对物质进行分离,在农药残留分析中对油脂类干扰物有明显的净化作用,但对小分子的干扰物没有太明显的净化效果^[9];固相微萃取(solid-phase extraction, SPE)对小分子干扰物具有较好的净化效果,但对大分子的油脂的去除不够理想。本实验采用ASE快速溶剂萃取仪提取,GPC和SPE净化,气相质谱联用仪(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)测定,该方法提取效果好,自动化程度高,净化效果好,准确度、精密度、灵敏度均达到农药残留的检测要求。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

薏苡仁(贵州省兴仁县种植生产)。

农药标准品及内标环氧七氯 农业部环境监督测试中心(天津);乙腈、甲苯(均为色谱纯);正己烷、二氯甲烷、环己烷(均为分析纯);氧化铝粉(薄层用)、固相萃取柱(Vanilan 6mL 石墨碳黑氨基柱)、硅藻土。

Thermo DSQ 气相质谱联用仪 美国热电公司; ASE350 快速溶剂萃取仪 美国戴安公司;全自动固相萃取仪 美国 Caliber 公司;全自动凝胶渗透色谱净化系统 法国吉尔森公司;R-210 旋转蒸发仪 瑞士 Büchi 公司。

1.2 方法

1.2.1 样品提取

称取 5.00g 薏苡仁样品放入 100mL 烧杯中,加入适量硅藻土,充分拌匀后转入装有 2g 氧化铝粉的 34mL 快速溶剂萃取仪(ASE)萃取池里,用硅藻土填满萃取池,ASE 快速溶剂萃取仪自动萃取。提取溶剂用正己烷,温度 90℃,压力 1500psi,加热 5min,静置 5min,静态循环次数 1,冲洗体积 60%,吹扫时间 60s,萃取液转入梨形瓶中,用旋转蒸发仪浓缩至 2mL 左右待净化。

1.2.2 样品净化

1.2.2.1 固相萃取净化

用 5mL 乙腈:甲苯(3:1, V/V)混合溶液活化石墨碳黑氨基柱,弃去流出液,上样,用 20mL 洗液洗脱柱子,收集滤液,用 60℃ 水浴旋转蒸发浓缩至近干,用正己烷少量多次洗出,定容为 2.00mL,加入内标物混匀后装入样品瓶里待分析。

1.2.2.2 凝胶色谱净化

自制 GPC 柱净化:称取 5g 的 Bio-beads S-X3 硅藻

土填料后用环己烷:二氯甲烷(1:1, V/V)浸泡过夜;然后将溶胀的填料装入底部用瓷片封装以及带有聚四氟乙烯旋转阀的玻璃管(直径 15mm,长 30cm,容积 100mL)中。浓缩的提取液加到 GPC 柱上,试管用 2mL 洗脱液冲洗两次,洗液也加到 GPC 柱上,当样品渗透到柱床后,再加入 40mL 的环己烷-二氯甲烷(1:1, V/V)进行分离,先流出的 12mL 的洗脱液不收集,收集 12~32mL 含有目标分析物的洗脱液。洗脱液用旋转蒸发仪浓缩至近干,用正己烷少量多次洗出,定容为 2.00mL,加入内标物混匀后装入样品瓶里待分析。

全自动 GPC 净化:GPC 填料为 Bio-beads S-X3 硅藻土,流动相使用环己烷-二氯甲烷(1:1, V/V),流速 5mL/min,切割时间点为 12min,收集切割点后的 80mL 流出液,定容 2.00mL 加入内标待分析。

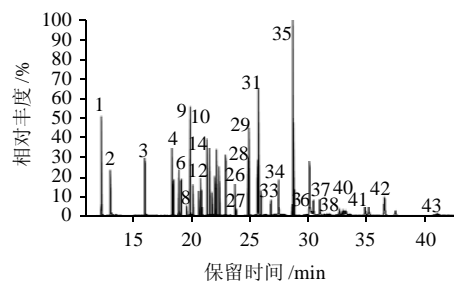
1.2.3 仪器分析条件

1.2.3.1 色谱条件

色谱柱:TR-35MS 石英毛细柱(30m × 0.250mm, 0.25 μm);升温程序:80℃保持 2min,以 8℃/min 升温到 300℃;保持 15min;载气(He)流速 1mL/min;PTV 大体积程序升温(60~250℃);进样量 10 μL。

1.2.3.2 质谱条件

电子轰击(electron impact, EI)离子源;电子能量 70eV;传输线温度 250℃;离子源温度 230℃;选择性离子扫描,扫描离子量见表 1,标样总离子流色谱图见图 1。



1.敌敌畏; 2.甲胺磷; 3.乙酰甲胺磷; 4.氧乐果; 5.甲拌磷; 6. α -六六六; 7.二嗪磷; 8.五氯硝基苯; 9. γ -六六六; 10.乐果; 11. β -六六六; 12.百菌清; 13. δ -六六六; 14.甲基对硫磷; 15.马拉硫磷; 16.毒死蜱; 17.杀螟硫磷; 18.三唑酮; 19.氟虫腈; 20.对硫磷; 21.倍硫磷; 22.甲基异柳磷; 23.三氯杀螨醇; 24.水胺硫磷; 25.腐霉利; 26.PP'-DDE; 27.丙溴磷; 28.OP'-DDT; 29.PP'-DDD; 30.PP'-DDT; 31.联苯菊酯; 32.三唑磷; 33.甲氧菊酯; 34.氯氟氰菊酯; 35.亚胺硫磷; 36.伏杀硫磷; 37.氯菊酯; 38.氟氯氰菊酯; 39.氯氰菊酯; 40.氯氟戊菊酯; 41.氟胺氰菊酯; 42.氰戊菊酯; 43.溴氰菊酯。

图 1 标样总离子流色谱图

Fig.1 Total ion current chromatogram of 43 pesticides

表1 43种农药扫描离子量、保留时间

Table 1 GC-MS data of 43 pesticides

农药名称	质荷比	保留时间/min	农药名称	质荷比	保留时间/min
敌敌畏	109、185、187	12.33	三氯杀螨醇	139、250、252	22.38
甲胺磷	94、95、141	13.20	水胺硫磷	136、230、289	22.40
乙酰甲胺磷	94、95、136	16.04	腐霉利	96、283、304	22.92
氧乐果	109、110、156	18.35	PP'-DDE	316、318、320	23.72
甲拌磷	121、231、260	18.48	丙溴磷	337、339、374	23.84
α -六六六	217、219、221	18.93	OP'-DDT	165、235、237	24.83
二嗪磷	179、276、304	19.14	PP'-DDD	165、235、237	24.91
五氯硝基苯	293、295、297	19.60	PP'-DDT	165、235、237	25.64
γ -六六六	217、219、221	19.86	联苯菊酯	165、166、181	25.73
乐果	87、93、125	19.90	三唑磷	161、162、313	25.94
β -六六六	217、219、221	20.14	甲氰菊酯	181、265、349	26.77
百菌清	264、266、268	20.80	氯氟氰菊酯	181、197、208	27.44
δ -六六六	217、219、221	20.90	亚胺硫磷	160、161、317	28.65
甲基对硫磷	109、125、263	21.32	伏杀硫磷	182、265、367	28.74
马拉硫磷	125、127、173	21.54	氯菊酯	163、165、183	30.40
毒死蜱	199、314、316	21.59	氟氯氰菊酯	163、165、226	31.28~31.74
杀螟硫磷	189、127、227	21.74	氯氰菊酯	163、165、181	32.61~33.21
三唑酮	128、208、210	21.77	氟氰戊菊酯	163、165、226	32.8~33.46
氟虫腈	367、369、371	21.78	氟胺氰菊酯	181、250、252	34.78~35.11
对硫磷	109、137、291	21.98	氰戊菊酯	167、225、419	36.45~37.4
倍硫磷	109、125、278	22.14	溴氰菊酯	181、251、255	40.98
甲基异柳磷	199、231、241	22.16			

表2 不同的提取方式的提取结果

Table 2 Comparison of different extraction methods

提取方式	主要步骤	回收率/%
液液萃取	2g 样品加 20mL 水浸泡, 用 40mL 丙酮振荡提取 30min, 抽滤后滤液用二氯甲烷分液漏斗提取, 按 1.2.2.1 节步骤净化	65.5~87.4
超声萃取	2g 样品用 20mL 石油醚-丙酮(1:1)超声提取 5min, 离心 5min, 吸取提取液, 重复 1 次以上步骤, 合并两次提取液, 按 1.2.2.1 节步骤净化	68.9~85.3
组织捣碎取	5g 样品加 20mL 水浸泡 10min、用 50mL 乙腈组织捣碎取、盐析、分取。按 1.2.2.1 节步骤净化	80.3~121.4
ASE 加速溶剂萃取	按 1.2.1 节步骤提取, 按 1.2.2.1 节步骤净化	72.5~111.7

2 结果与分析

2.1 提取方式比较

谷物、粮食等作物中农药的提取方式主要采用液液萃取、超声萃取、组织捣碎萃取等方法, 这些方法的使用溶剂量大, 人与有机溶剂有直接的接触, 对人体造成很大的危害, 不利于人体的健康。ASE 加速溶剂萃取是新型的萃取技术, 可以显著地简化样品前处理过程, 整个过程全自动化, 且萃取十几分钟即可完成, 更快速方便且消耗溶剂量少, 而且 ASE 也能避免超声萃取中的重复清洗过程。ASE 萃取方式是一种高效、安全、稳定、便宜的一种萃取方式。本实验分别采用这 4 种萃取方式做了样品添加回收实验, 实验结果见表 2, 结果表明 ASE 萃取的回收率完全满足测试要求。

2.2 净化方式比较

采用两种净化方式, 一种是 SPE 固相萃取净化, 另

一种是 GPC 凝胶色谱净化, 两种方式都是现在最常用的净化方式, 他们都有其自身的优缺点。色素的分子量、分子体积与农药的比较接近, GPC 是按照分子大小进行分离, 与化合物的极性关系不大, 没有吸附和解吸附作用^[9], 对于色素较多的样品单用 GPC 净化效果不太理想, 可以对 GPC 净化后的收集液浓缩后再用 SPE 固相萃取净化, 可达到很好的净化效果。SPE 固相萃取净化是一种快速, 简便, 溶剂使用量少的净化手段, GPC 净化一个样品需要使用 150mL 左右试剂, SPE 一般使用 10~20mL 试剂, 但 SPE 对样品中油脂的去除不是最好的选择方式。针对这些缺点, 实验中在对样品提取时在萃取池里加入了 2g 氧化铝粉, 氧化铝粉的使用可以在线去除大部分的油脂, 但要注意的是当使用氧化铝粉时, 只能用正己烷或庚烷作为萃取液, 如果使用其他极性强的溶剂, 那么氧化铝就失去除脂的作用。样

品分别采用丙酮和正己烷作为萃取剂, ASE 快速溶剂萃取, 经 SPE 固相萃取净化浓缩后上 MSD 检测器分析, 丙酮提取样品的总离子流图强度为 5.7×10^7 , 正己烷提取样品的总离子流图强度为 2.3×10^6 , 结果表明使用正己烷作为萃取液提取时氧化铝粉具有很好的脱脂净化效果。样品经 ASE 加速溶剂萃取仪提取, 样液分别用 GPC 凝胶色谱和 SPE 固相萃取两种方式净化, 回收率分别为 74.70%~106.49% 和 72.45%~111.74%, 结果表明两种方法都可以作为净化方式。

2.3 加速溶剂萃取条件的优化

2.3.1 萃取剂的选择

参照相关研究报道方法^[10-13], 分别选择丙酮-正己烷(1:1)、丙酮-二氯甲烷(1:1)、丙酮、正己烷 4 种溶剂作为萃取溶剂, 做了样品添加实验。结果表明丙酮-二氯甲烷(1:1)作为萃取溶剂时, 杂质较多, 对检测结果会产生干扰; 使用丙酮时, 农药的回收率不太理想; 使用丙酮-正己烷(1:1)时, 农药回收较好、杂质较少。为了去除样品大量油脂, 在萃取池里加入了氧化铝粉, 使用上述萃取溶剂, 结果发现使用丙酮-正己烷(1:1)、丙酮-二氯甲烷(1:1)、丙酮 3 种萃取溶剂时, 氧化铝粉没有起到去杂作用; 使用正己烷时具有很好的去脂效果, 农药回收率达到检测需求。本实验选择正己烷作为萃取溶剂。

2.3.2 萃取温度的选择

用正己烷作为萃取溶剂, 分别在 70、80、90、100、110℃, 结果表明在这 5 个温度条件下, 农药回收率在 80℃ 后变化不大, 本实验选择 90℃ 作为萃取温度。

2.4 GPC 净化条件的优化

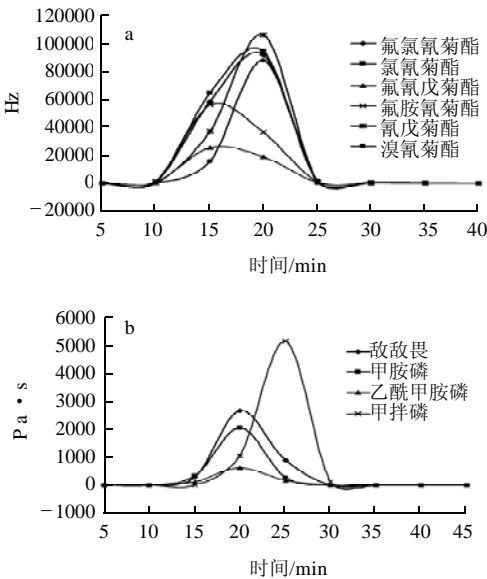


图2 代表性有机氯(a)和有机磷(b)农药流出曲线
Fig.2 Elution curves of representative organic chlorine pesticides and organic phosphorous pesticides

表3 43 种农药的相关系数、回收率及精密度
Table 3 Average spike recoveries, RSDs and calibration curve correction coefficients for 43 pesticides

农药名称	R ²	SPE		GPC		农药名称	R ²	SPE		GPC	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%			回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
敌敌畏	0.9926	76.18	5.06	74.70	3.52	三氯杀螨醇	0.9989	85.97	2.51	85.88	3.35
甲胺磷	0.9946	79.01	2.92	84.44	2.76	水胺硫磷	0.9963	92.21	1.86	89.32	4.58
乙酰甲胺磷	0.9956	72.45	3.00	75.42	4.06	腐霉利	0.9976	83.60	3.15	86.76	4.10
氧乐果	0.9948	77.06	3.14	82.50	2.63	PP'-DDE	0.9995	93.43	2.44	93.43	1.58
甲拌磷	0.9943	83.90	2.66	84.30	3.34	丙溴磷	0.9921	101.60	4.28	94.47	2.52
α-六六六	0.9982	86.18	3.71	93.40	3.00	OP'-DDT	0.9989	95.09	2.31	95.83	3.34
二嗪磷	0.9911	76.14	2.61	86.28	4.14	PP'-DDD	0.9991	93.19	2.67	96.26	2.35
五氯硝基苯	0.9956	82.84	2.30	93.40	2.53	PP'-DDT	0.9987	95.27	1.47	97.66	3.70
γ-六六六	0.9972	76.01	3.36	94.14	2.20	联苯菊酯	0.9953	85.91	2.95	86.32	3.46
乐果	0.9942	85.36	2.09	92.11	3.51	三唑磷	0.9972	92.76	2.59	106.26	2.95
β-六六六	0.9989	83.90	2.42	95.09	2.65	甲氰菊酯	0.9923	105.33	2.64	93.31	3.44
百菌清	0.9988	84.85	3.44	83.76	3.95	氯氟氰菊酯	0.9988	107.41	2.31	85.51	3.43
δ-六六六	0.9986	85.23	3.06	93.63	2.66	亚胺硫磷	0.9925	91.73	2.02	106.49	3.68
甲基对硫磷	0.9942	85.89	3.59	84.47	2.62	伏杀硫磷	0.9953	94.32	2.97	105.86	2.00
马拉硫磷	0.9978	93.04	3.51	85.45	3.86	氯菊酯	0.9963	84.60	3.34	94.57	3.28
毒死蜱	0.9968	84.33	3.62	85.72	3.18	氯氟氰菊酯	0.9933	94.42	3.18	80.48	1.69
杀螟硫磷	0.9953	84.96	3.48	85.09	3.76	氯氰菊酯	0.9921	106.27	2.93	80.71	5.08
三唑酮	0.9976	77.23	3.39	83.57	2.86	氟氰戊菊酯	0.9902	94.90	3.32	81.55	4.94
氟虫腈	0.9982	74.61	3.60	76.57	3.45	氟胺氰菊酯	0.9904	106.01	3.46	83.75	2.78
对硫磷	0.9952	86.73	2.96	85.28	4.08	氰戊菊酯	0.9921	92.73	2.57	83.09	3.09
倍硫磷	0.9911	93.63	2.32	84.81	2.79	溴氰菊酯	0.9976	111.74	4.68	89.05	2.57
甲基异柳磷	0.9919	83.54	3.03	84.44	2.97						

参考有关研究报道^[14-16], 利用 GPC 摸索条件。先按照 1.2.1 节条件处理一个空白薏苡仁样品, 在待净化样品中加入 43 种混合标样, 每隔 5min 收集一次样液, 样液浓缩定溶为 2mL, 用 PFD、ECD 检测器检测, 分析每段时间流出农药含量。用 10 种具有代表性农药的农药峰面积和收集时间做农药流出曲线见图 2。结果表明, 最先流出农药氟胺氰菊酯(流出时间主要在 12~24min), 最后流出农药乙酰甲胺磷(流出时间主要在 20~28min), 最后确定切割时间为 12min, 收集时间 16min, 并通过农药的添加回收来验证条件, 直接添加农药混合标样于 GPC 净化柱上, 利用上面确定的条件洗脱柱子, 洗脱液经浓缩后上仪器检测, 农药回收率为 85.4%~115.6%, 结果表明上述洗脱条件适用于 43 种农药的净化。

2.5 标准曲线和方法线性

先用正己烷配制混合标准储备液, 分别吸取 1.0、2.0、5.0、10.0mL 混合标样于 25mL 容量瓶中用空白基质溶液定容, 标准溶液质量浓度在 0.02~0.2 μg/mL 之间, 用 GC-MS 分析。以标样质量浓度作为横坐标, 标样峰面积与内标峰面积比作为纵坐标绘制标准工作曲线, 相关系数见表 3, 相关系数在 0.9902~0.9995, 质量浓度与相应值显线性, 线性范围宽。

2.6 回收率和精密度

分别在空白样品中添加 0.05mg/kg 含量的混合标准溶液, 按上述方法分别采用 GPC 和 SPE 两种净化方式分别处理样品, 平行做 6 次, 实验结果见表 3。经过 SPE 净化处理的样品添加回收率为 72.45%~111.74%, RSD 为 1.47%~5.06%; GPC 处理样品添加回收率为 74.70%~106.49%, RSD 为 1.58%~5.08%; 结果表明方法的回收率和精密度均满足样品的检测需求。

2.7 检出限及定量限

采用空白样品添加目标化合物的方法, 依据特征离子质量色谱峰性噪比 $R_{SN} = 3$ 计算检出限, $R_{SN} = 10$ 计算方法定量限, 得出 43 种农药在薏苡仁中的最低检出限为 0.002~0.02mg/kg, 最低定量限为 0.005~0.05mg/kg。

3 结 论

本实验建立 ASE 快速溶剂萃取, SPE 和 GPC 两种

净化方式净化, GC-MS 检测薏苡仁中多种农药的检测方法。SPE 和 GPC 两种净化方式的添加回收率和 RSD 分别为 72.45%~111.74%、1.47%~5.06%, 74.70%~106.49%、1.58%~5.08%, 方法的最低检出限为 0.002~0.02mg/kg, 最低定量限为 0.005~0.05mg/kg, 结果表明这两种方式都可以作为薏苡仁农药残留的净化方法。该方法具有提取效果好、自动化程度高、净化效果好, 准确度、精密度、灵敏度均达到农药残留的检测要求, 为薏苡仁中农药残留检测提供了一种有效方法。

参考文献:

- [1] 陈旭. 浅谈制约兴仁县薏苡米发展的因素及其高产栽培技术[J]. 农技服务, 2008, 25(6): 13-18.
- [2] 班睿, 李玉美, 黄荣茂. 气相色谱法测定茶叶中有机氯和拟除虫菊酯农药残留的研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(4): 1410-1411.
- [3] 朱勇, 杨挺, 赵健, 等. 拟除虫菊酯类农药在大白菜、苹果中残留检测技术[J]. 宁波农业科技, 2006(2): 12-13.
- [4] 贺德春, 杨仁斌, 龚道新, 等. 用气相色谱法测定面粉和大米中 14 种农药残留量[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2004, 33(2): 161-164.
- [5] 牟方岳. 气相色谱法快速测定粮谷中拟除虫菊酯残留量[J]. 吉林粮食高等专科学校学报, 1999, 14(3): 19-23.
- [6] EPA SW-843 Test methods for evaluating solid waste[S]. 1979.
- [7] GAN J, PAP IERNIK S K, KOSKINENW C, et al. Evaluation of accelerated solvent extraction (ASE) for analysis of pesticide residues in soil[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33(18): 3249-3253.
- [8] 卢福峰, 邢核, 许秀艳. ASE 萃取 -SPE 净化 -HPLC 法测定土壤中多环芳烃[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(3): 25-27.
- [9] 李晓娟. 凝胶色谱法在农药残留分析中的应用[M]. 北京: 中国农业大学, 2005.
- [10] 常春艳, 王云凤, 葛宝坤, 等. 利用快速溶剂萃取(ASE)法检测水果和蔬菜中有机氯农药残留[J]. 口岸卫生控制, 2004, 9(6): 25-26.
- [11] 焦杏春, 陶澎, 陈素华, 等. 多环芳烃在水稻茎中的分配与影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1): 117-121.
- [12] 龚钟明, 曹军, 李本纲. 天津地区土壤中六六六(HCH)的残留及分布特征[J]. 中国环境科学, 2003, 23(3): 331-31.
- [13] 施治, 潘波, 范巍, 等. 含硫沉积物中有机氯农药的样品提取、净化与测定[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(6): 689-692.
- [14] 刘咏梅, 王志华, 储晓刚. 凝胶渗透色谱技术在农药残留分析中的应用[J]. 分析测试学报, 2005, 24(2): 123-127.
- [15] 张伟国, 储晓刚, 李重九. 凝胶渗透色谱技术用于检测大米中拟除虫菊酯农药的残留量[J]. 农药, 2005, 44(8): 372-373.
- [16] 李樱, 储晓刚, 仲维科, 等. 凝胶渗透色谱 - 气相色谱同时测定糙米中拟除虫菊酯、有机氯农药和多氯联苯的残留量[J]. 色谱, 2004, 22(5): 551-554.