

中药中农药残留量研究进展

蒋 晔, 刘红菊, 郝晓花 (河北医科大学药学院, 河北 石家庄 050017)

摘要:综述了近年来有关中药中残留农药的提取、净化及其定量分析方法的研究进展,并讨论了几种新的提取、净化及定量分析技术在中药农药残留分析中的应用前景。

关键词 中药;农药残留;综述

中图分类号:R917 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-0111(2004)02-0068-05

Determination of pesticide residues in traditional Chinese medicines

JIANG Ye, LIU Hong-ju, HAO Xiao-hua (School of Pharmacy, Hebei Medical University, Shijiazhuang, 050017, China)

ABSTRACT: The extraction, sample clean-up and analytical techniques of pesticide residues in traditional Chinese medicines (TCMs) are reviewed, and the application of several new extraction, sample clean-up and analytical techniques in TCMs are discussed.

KEY WORDS traditional Chinese medicine; pesticide residue; review

中药材在栽培过程中,需施用化学农药以防止病虫害的侵蚀。由此引起了中药材的农药污染问题。其中有有机氯类农药易在脂肪中蓄积,造成慢性中毒,严重危害人体健康,而且它十分稳定,在禁用10余年后,仍能在中药材^[1]及成药^[2]中检测到它的残留;此外,有机磷和氨基甲酸酯类农药可抑制体内的乙酰胆碱酯酶,容易造成急性中毒,甚至危及生命。农药的全球性环境污染及其对人类健康的危害正引起世界各国的高度重视。发达国家要求对出口中药材除进行有关方面的分析化验外,还有一项重要的指标就是农药残留量不能超限;新药申报材料的质量标准中也必须含农药残留量测定结果。因此,尽快建立中药中农药残留量的检测方法及限量标准,对保证人们用药安全,扩大中药的海外市场都具有积极的意义。

本文综述了近年来有关中药中农药的提取、净化及其分析方法的研究进展,并讨论了几种已广泛用于植物样品中农药残留分析的新技术、新方法,目前有关这些技术方法应用于中药农药残留分析的报道还很少,但这些技术方法在中药农残分析中的应用,将有助于中药中农药残留的分析与研究。

1 研究现状

农药残留检测技术主要包括:①样品中痕量农药的提取富集技术;②提取液中痕量农药与杂质的

分离技术;③残留农药的痕量检测技术。中药材成分复杂,其中许多成分的化学结构、理化性质与农药相似,而农药在中药中的残留量又很低,属超痕量范畴,且中药制剂剂型多样,使得痕量残留农药的提取、净化难度增大,严重干扰农药残留量的测定。从文献(表1)可以看出,中药中残留农药的研究以传统的溶剂提取、气相色谱分离测定为主,先进的提取、净化技术(如固相微萃法、微波法、超临界流体萃取法等)及检测技术(如超临界流体色谱法、免疫色谱法等)虽有一定的发展,但尚未广泛使用。

2 农药的种类

农药的种类很多,按防治对象可分为杀虫剂、杀菌剂、除草剂、杀螨剂、杀线虫剂等。按化学成分,人工合成有机杀虫剂又分为有机氯类杀虫剂、有机磷类杀虫剂、氨基甲酸酯类杀虫剂、拟除虫菊酯类杀虫剂等;杀菌剂可分为有机硫类杀菌剂、有机磷类杀菌剂、取代苯类杀菌剂、有机杂环类杀菌剂、抗菌素杀菌剂等。有机氯类杀虫剂曾是使用最广泛的一类杀虫剂,其性质稳定、毒性大,所以在农残研究中很受重视。有机磷类农药化学结构中多含有酯键,不稳定,容易水解,特别是在碱性条件下进行得更快,因此在中药中残留情况较少。氨基甲酸酯类杀虫剂在碱性和高温条件下很易被水解,大多数氨基甲酸酯类杀虫剂在其施用后很短的时间内就可被降解成相应的代谢物,这些代谢物通常具有与母体化合物相同或更强的活性,因此在农药监测时其代谢物必须考虑在内。

作者简介:蒋晔(1962-),男,学士,教授。Tel: (0311)6266069.

E-mail: jiangye@inhe.net

表 1 中药中农药残留量研究现状

农药残留物	相关中药	提取方法	净化技术	检测方法	参考文献
5 种有机氯农药	细辛	丙酮-石油醚, 索氏提取	磺化	GC-FID	1
9 种有机氯农药	两种中成药	丙酮-水-二氯甲烷, 超声	磺化	CGC-ECD	2
滴滴涕、六六六、五氯硝基苯、艾氏剂	11 种药材和 6 种成药	丙酮-水-二氯甲烷, 超声	磺化	GC-ECD	3
10 种有机氯农药	人参	匀浆, 丙酮-石油醚, 振荡	磺化	GC-MS	4
甲基对硫磷、甲氰菊酯、滴滴涕等	西洋参	乙醚, 超声波法	柱层析法	HPLC-UV	5
滴滴涕、六六六、五氯硝基苯	连翘、藜藜、南沙参	丙酮-水-二氯甲烷, 超声	磺化	CGC-ECD	6
滴滴涕、六六六、五氯硝基苯、艾氏剂	不同产地肉苁蓉	丙酮-水-二氯甲烷, 超声	磺化	CGC-ECD	7
滴滴涕、六六六、五氯硝基苯	麦冬、杜仲等	丙酮-水-二氯甲烷, 超声	磺化	CGC-ECD	8
六六六	川芎、黄芪等	丙酮-水-二氯甲烷, 超声	磺化	CGC-ECD	9
9 种有机氯农药	瓜蒌	丙酮-水-二氯甲烷, 超声	磺化	CGC-ECD	10
滴滴涕、六六六	人参	丙酮-水-己烷, 振荡	柱层析法	CGC-ECD	11
15 种有机氯农药	黄芪、三七、西洋参	丙酮-水-二氯甲烷, 超声	柱层析法	CGC-ECD	12
15 种有机氯农药	甘草	丙酮-水-二氯甲烷, 超声	柱层析法	CGC-ECD	13
有机氯农药	苍术、甘草和茯苓	微波, 固相微萃		CGC-ECD	14
13 种有机氯农药	台湾售中药	SFE		GC-ECD-MS	15
滴滴涕、六六六	23 种中药材	药典方法		GC-ECD	16
有机氯农药	当归	SFE		CGC-ECD	17
有机氯农药	熟地	乙腈-水, 搅拌	磺化	CGC-ECD	18
有机氯农药	茶叶	微波, 固相微萃		GC-ECD	19
21 种有机氯农药	植物	正己烷-丙酮, 微波	固相萃取	GC-ECD	20
阿特拉津、杀扑磷等	橙子皮	正己烷-丙酮, 微波		GC-NPD	21
涕灭威、呋喃丹、甲霜灵、西维因	黄芪	丙酮-正己烷, 超声	柱层析法	HPLC	22
8 种有机磷类农药	天花粉	丙酮		CGC-FID	23
有机磷农药	人参、金银花	石油醚-丙酮, 超声	固相萃取	GC-PCI-MS	24
呋喃丹、甲霜灵、西维因	黄芪	正己烷-丙酮, 超声	柱层析法	CGC-FID	25
涕灭威、呋喃丹、西维因	三七、西洋参、白芍、当归	丙酮, 超声	柱层析法	HPLC-UV	26
克线磷	珠兰	丙酮, 浸渍	液-液萃取	GC-FPD	27
氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯	板蓝根	石油醚-索氏提取法, 浸渍振荡法, 超声波法	柱层析法	GC-ECD	28
杀灭菊酯、溴氰菊酯	枸杞	丙酮-石油醚, 振荡	柱层析法	GC-ECD	29
拟除虫菊酯	甘草、黄芪等	石油醚-丙酮, 超声	柱层析法	CGC-ECD	30
灭幼脲	党参、黄芪等	石油醚-乙酸乙酯, 超声		HPLC-UV	31
毒死蜱	西兰花	石油醚-丙酮, 超声	柱层析法	GC-MS	32
5 种氨基甲酸酯类农药	烟草	丙酮-水-二氯甲烷, 超声	固相萃取	CGC-FID	33
9 种氨基甲酸酯类农药及 3 种代谢物	谷物	丙酮, 振荡	液-液萃取	HPLC-FD	34
家庭用杀虫剂	纺织品			SFC-ECD/DAD	41
农药等	水			SFC	43

3 农药的提取与净化

3.1 传统的提取净化方法 对样品中痕量农药的提取, 大多采用传统的溶剂提取方法。提取溶剂的选择根据相似相溶原理, 极性小的农药, 如六六六、滴滴涕应选择低极性溶剂; 极性较强的农药, 如有机磷、拟除虫菊酯类农药应选择极性较大的溶剂。传统的提取方法有超声法、索氏提取法、振荡法、搅拌法、匀浆法等。汤锋等^[28]以石油醚为萃取溶剂, 分别用索氏提取法、浸渍振荡法、超声波法提取板蓝根中 3 种拟除虫菊酯杀虫剂, 萃取液经丙酮/氯化钙 (0.05 M) 溶液液-液分配后, 再经弗罗里硅土层析柱净化, 3 种提取方法中索氏提取法的添加回收率最高, 但从耗费时间、溶剂等方面综合考虑, 超声波法最好。

传统的净化方法有磺化法、柱层析法、液-液分配法、固相萃取法等。磺化法^[37]是把浓硫酸直接与提取液混合, 可去除脂肪、色素等杂质, 方法简便, 适合于六六六、滴滴涕等有机氯类稳定化合物的净化。柱层析法常用的吸附剂有弗罗里硅土、氧化铝、硅胶、活性炭等, 可用单一或混合填料。固相萃取有弗罗里硅土小柱固相萃取、C₁₈固相萃取等。液-液分配法极少单独作为净化方法, 多与磺化法或柱层析法联用来达到净化目的, 而且这种联用方法已成为中药中农药提取净化的最常用方法。许多有机氯类农药采用丙酮-水超声法提取, 在萃取液中加入固体氯化钠, 再和二氯甲烷进行液-液分配, 依据电解质的作用, 使农药从水相进入有机相, 用无水硫酸钠干燥提取液中的水, 再用磺化法或柱层析法净化, 洗脱液经浓缩后可进气相或高效液相色谱仪测定。

3.2 固相微萃取法 (SPME) 固相微萃取法是在固相萃取基础上发展起来的一种新的萃取分离技术,其操作过程简单,无需净化。固相微萃取法是将某些气相色谱的固定液涂渍在一根熔融石英细丝表面构成萃取头,萃取头可浸于液体或液上萃取浓缩样品中的某些化合物,而后萃取头收缩于鞘内,不经任何洗脱直接进入气相色谱仪汽化室进行测定。Ho 等^[14]用固相微萃取结合微波提取苍术、甘草和茯苓中的有机氯类农药,考察了提取时间、解吸附时间、解吸附温度及微波提取加热时间对萃取率的影响,最后用气相色谱法电子捕获检测器检测,最低检测浓度小于 0.13 ng/g。

3.3 微波法 (MAE) 微波法是一种简单、快速、新型的提取方法,已广泛用于植物样品中残留农药的提取。L Cai 等^[19]比较了微波与超声波对茶叶中残留农药的提取率,结果说明微波提取有更好的回收率。M Barriada-Pereira 等^[20]用正己烷-丙酮(1:1)微波法提取植物样品中的有机氯农药,并与索氏提取法进行比较,提取回收率分别为 81.5108.4% 和 75.5132.7%,说明两种方法均适于植物样品中残留农药的提取。

3.4 超临界流体萃取法 (SFE) 超临界流体萃取技术是 20 世纪 90 年代新发展起来的萃取技术,与传统的溶剂提取方法相比具有高效、快速、选择性好、可减少环境污染等优点。常用的超临界 CO₂ 无毒、极性小、临界值低,可用于提取非极性或弱极性农药^[38],还可通过调节温度、压力或添加适量极性调节剂来选择性提取目标化合物。超临界流体萃取操作温度可低至 40℃,因此特别有利于分析对热不稳定的农药及代谢物。万绍晖等^[17]用超临界 CO₂ 流体萃取法去除当归中有机氯农药,考察了压力、温度、萃取时间、流速对农药萃取率的影响,农药去除率 95.1%。Ling 等^[15]用超临界 CO₂ 同时提取净化台湾所售中药中的 13 种有机氯农药,每 0.1 g 样品中加入 2.0 g 弗罗里硅土,用正己烷洗脱,经 GC/ECD 检测,MS 定性,除硫丹 II、硫丹硫酸盐和异狄氏剂醛外回收率 78%~121%。

作为一种新的萃取技术,超临界流体萃取尚有许多不完善之处^[38]:①需在高压下操作,对设备材料、工艺要求都较高,投资较大。②该技术萃取效果受温度、压力、流体流速、改性剂的种类和含量、萃取时间、收集溶剂等因素的影响,分离新物质时,必须反复摸索其萃取条件,才能取得最优条件组合。但从其在农药残留分析中的应用情况来看,超临界流体萃取应是一种很有潜力的中药中残留农药萃取方法。

4 定量分析方法

4.1 气相色谱法 气相色谱法是农药残留分析的主要方法。气相色谱法具有操作简便、分析速度快、分离效能高、灵敏度高等优点,适合于中药中痕量农药的测定。气相色谱分析农药残留已由使用填充柱为主变为目前以毛细管柱为主。毛细管气相色谱具有分离度高、检测灵敏度高等特点,适用于多组分农药残留分析。气相色谱分析农药残留所用检测器一般为高性能的选择性检测器,如电子捕获检测器 (ECD,分析有机氯类和拟除虫菊酯类农药)、火焰光度检测器 (FPD,分析有机磷类农药)、N-P 检测器 (NPD,分析有机磷和氨基甲酸酯类农药)和火焰热离子检测器 (FID,分析拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药)等。随着气质联用技术的发展,气质联用法已逐渐成为农药残留分析的有效手段。气质联用仪在农药残留的定性定量分析方面具有较强的优越性,尤其是在样品中干扰杂质较多的情况下,通过质谱检测器的定性检测具有重要意义。赵云峰等^[4]用气质联用分析方法对人参样品进行全扫描质谱采集,得到各有机氯农药组分的质谱图,以各农药的保留时间和特征质量离子进行定性,再用有机氯农药选择离子扫描质谱采集方法进行定量检测。但在农药残留的定量分析方面,质谱检测器的灵敏度较 ECD 和 FPD 检测器有所不及^[4]。

4.2 高效液相色谱法 高效液相色谱法适用于分子量大于 300、易受热分解及离子型化合物,特别适用于氨基甲酸酯类农药的分析。高效液相色谱法最常用的检测器是紫外检测器,用于分析对紫外有强吸收的农药。近年来高效液相色谱与大气压电离质谱检测器联用技术已应用于农药残留的分析,它适用于分析痕量、难挥发、强极性、热不稳定性农药^[39]。潘元海等^[40]利用高效液相色谱/大气化学电离/碰撞诱导解离质谱 (HPLC/APCI/CIDMS),对两种难挥发、强极性、热不稳定性农药阿特拉津、二嗪农进行了碎片谱研究,弥补了大气压电离质谱中仅分子量信息的缺陷,还对 6 种农药 (阿特拉津、西草净、西玛津、杀草净、涕灭威、绿麦隆)进行了 HPLC/APCI/CIDMS 的测定,得到了 6 种农药的特征离子谱。

此外,根据氨基甲酸酯类农药在碱性条件下易产生甲胺,甲胺与苯二醛反应能产生高灵敏度荧光的特点,可用柱后衍生法、荧光检测器测定氨基甲酸酯类农药残留量,检测灵敏度明显高于紫外检测器。于文莲等^[34]采用梯度洗脱、OPA 柱后衍生法荧光检测器测定了谷物中氨基甲酸酯类农药残留量,最低检出限为 5 μg/kg。若将该法应用于中药中氨

基甲酸甲酯类农药残留量的测定,可大大提高检测灵敏度。

4.3 超临界流体色谱法(SFC) 气相色谱不能用于热不稳定或挥发性差的农药的分析,液相色谱常用紫外检测器,而众多农药无紫外吸收,而超临界流体色谱法可以解决这些问题,可用于复杂混合物的分析,且能保持气相和液相的高效性。SFC所用的流动相主要为高纯度CO₂,可加入一定量的甲醇或丙醇作改性剂。SFC可应用GC和LC的绝大部分检测器,如电子捕获检测器(ECD)、二极管阵列检测器(DAD)、可变离子检测器(IMD)等。Saleh等^[41]用超临界流体色谱、电子捕获检测器及二极管阵列检测器检测纺织品中的家庭用杀虫剂。Tarver等^[42]对9种农药用不同的检测方法(SFC-ECD、SFC-IMD)进行了分析比较,研究表明:应用ECD,其基线随着CO₂压力的增加而变化,而IMD是稳定的,且应用IMD时具有更好的灵敏度和选择性。Toribio等^[43]用固相萃取结合硅胶填充超临界流体色谱法测定水中的微量有机污染物(包括农药、多环环烃、苯酚),最低检测限为0.42.6μg。SFC技术在日益完善和发展,鉴于其在农药残留分析中的研究情况,该技术在中药农药残留分析中将会产生很大的影响。

4.4 免疫分析法 免疫分析法^[44]是基于抗体特异性识别和结合反应为基础的分析方法,具有特异性强、灵敏度高、方便快捷、分析容量大、分析成本低等优点,其前处理要求简单,一般仅需提取即可,特别适用于难气化或难分离的高极性/离子型农药或大分子化合物的分析,具有广泛的潜在应用价值。目前应用的农药残留免疫分析技术主要分为:①相对独立的分析方法,即免疫测定法,如酶联免疫吸附测定法(ELISA)、固相免疫传感器等;②将免疫分析技术与常规免疫分析技术联用,最典型的是免疫亲和色谱(IAC)。目前,免疫分析法仅被用于水样、流体食物等样品中农药残留量分析。Turniansky等^[45]以阿特拉津为例,把单株阿特拉津抗体与二氧化硅混合填入层析柱提取水溶液中的游离阿特拉津,通过酶联免疫吸附试验测其含量,此方法结合了层析柱的稳定性、惰性、空隙大、表面积大、易观察等特点和抗体的高选择性和高灵敏度的优点,可用于不同样品中不同农药残留的纯化、浓缩和监测,缺点是只适用于ng级的阿特拉津残留,不适合大量农药残留测定,因大量阿特拉津只能被吸附60%~90%。

农药残留免疫分析技术预期将在现场或实验室大批量样本快速检测中发挥重要作用。黄文凤等^[46]报道了一种农药残留毒性测试仪,基于显色反应的酶抑制法,利用光电传感-微电脑系统快速检测

农药残留毒性。国外一些公司也推出了多种酶标试剂盒,应用于常规分析及田间检测的快速筛选。但这些速测方法只能进行定性半定量分析,不适于中药中农药残留量的定量测定。

免疫测定法提供的待测物组成和结构方面的信息太少,几乎没有多组分农药残留分析能力。而且农药属于不具有免疫原性的物质,要先把农药与载体蛋白结合起来,形成农药-载体蛋白结合物免疫原,才可用来制备动物的免疫抗体,因此,能否形成稳定、具有较好免疫原性的农药-载体蛋白结合物是整个农药残留免疫分析技术的关键。因此,免疫分析方法不可能取代目前使用的常规分析技术,只能作为其必要补充。

5 小结

综上所述,中药中残留农药的提取仍以传统的溶剂提取为主,溶剂提取消耗溶剂多、分析周期长、操作过程烦琐、污染环境。先进的提取净化技术具有高效、快速、试剂用量少等优点,但需要一定的仪器设备,且方法还不够成熟,目前尚未广泛使用。中药中残留农药的定量分析方法以气相色谱为主,液相色谱为辅。超临界流体色谱集中了气相和液相色谱的优点,若将它应用于中药中农药残留量的测定,很有可能会形成一种很有前景的农药残留分析方法。免疫分析方法作为一种有很大潜在应用价值的分析方法,目前已在水、土壤和食品中农药残留量的测定中得到广泛应用,也还有待于推广应用于中药中农药残留量的测定。

参考文献:

- [1] 周长征,杨春澎,王嘉琳,等.气相色谱法测定细辛道地药材中有机氯类农药残留量[J].中国中药杂志,1998,23(10):588.
- [2] 田金改,高天兵,张曙明,等.2种出口中成药中有机氯类农药的含量测定[J].中国中药杂志,2000,25(5):279.
- [3] 张炜,张汉明,郭美丽,等.几种中成药中有机氯农药的残留分析[J].第二军医大学学报,1999,18(2):267.
- [4] 赵云峰,陈建民,王绪卿.GC-MS分析法在人参有机氯农药残留量检测中的应用[J].卫生研究,1999,28(1):53.
- [5] 王会丽,陈建民,王春兰.西洋参中六种农药残留量的HPLC分析[J].环境化学,1998,17(1):68.
- [6] 李月茹,刘墨祥,张春红,等.连翘等3种中药材中有机氯农药残留量研究[J].吉林农业大学学报,2001,23(1):72.
- [7] 刘慧灵,张曙明,陈建民.肉苁蓉中有机氯农药残留量测定[J].中药研究与信息,2000,2(4):20.
- [8] 黄海燕.CGC-ECD法检测中药材有机氯农药残留量[J].中药材,2001,24(4):239.
- [9] 杨书良,凌宇生,种宏国,苏明海.GC法测定川芎等7味中药材中六六六的残留量[J].中草药,2002,33(5):423.

- [10] 薛健,俞敏倩,刘惠灵,等.瓜蒌中有机氯农药残留量测定研究[J].中草药,2002,33(1):33.
- [11] 张岱.不同产地人参有机氯农药残留量的比较[J].天津药学,2001,13(1):55.
- [12] 张曙明,郭怀忠,陈建民.黄芪、三七和西洋参中多种有机氯农药残留量分析[J].中国中药杂志,2000,25(7):402.
- [13] 张曙明,郭怀忠,陈建民.甘草中有机氯类农药残留量毛细管气相色谱测定[J].药科学报,2000,35(8):596.
- [14] Ho WH, Hsieh SJ. Solid phase microextraction associated with microwave assisted extraction of organochlorine pesticides in medicinal plants[J]. Anal Chem Acta, 2001, 428(1):111.
- [15] Ling YC, Teng HC, Cartwright C. Supercritical fluid extraction and clean-up of organochlorine pesticide in Chinese herbal medicine[J]. J Chromatogr, 1999, 835(1+2):145.
- [16] 张雪辉,陈建民,张曙明,等.23种中药材中农药残留量的研究[J].药科学报,2002,37(11):904.
- [17] 万绍晖,赵春杰,徐玫,等.超临界流体萃取法去除当归中有机氯农药[J].沈阳药科大学学报,2003,20(3):187.
- [18] 李欢欣,郝桂彤,赵春洁,等.气相色谱法测定熟地中有有机氯类农药残留量[J].沈阳药科大学学报,2002,19(6):422.
- [19] Cai L, Xing J, Dong L, Wu C. Application of polyphenylmethylsiloxane coated fiber for solid-phase microextraction combined with microwave-assisted extraction for the determination of organochlorine pesticides in Chinese teas[J]. J Chromatogr A, 2003, 1015(1-2): 11.
- [20] Barriada-Pereira M, Concha-Grana E, Gonzalez-Castro MJ. Microwave-assisted extraction versus Soxhlet extraction in the analysis of 21 organochlorine pesticides in plants[J]. J Chromatogr A, 2003, 1008(1): 115.
- [21] Bouaid A, Martin-Esteban A, Fernandez P. Microwave-assisted extraction method for the determination of atrazine and four organophosphorus pesticides in oranges by gas chromatography (GC) [J]. Fresenius J Anal Chem, 2000, 367(3): 291.
- [22] 梁祈,魏雪芳.黄芪中有机氯农药残留量的液相色谱检测方法[J].分析测试学报,2000,19(2):25.
- [23] 楼健,加拉拉.毛细管气相色谱分析有机磷农药在中药材天花粉中的多残留[J].药物分析杂志,2003,23(1):61.
- [24] 孙秀艳,王立云,王素娟,等.中药材中有机磷农药残留量的GC-PIC-MS法测定(1)[J].分析测试学报,2003,22(3):35.
- [25] 梁祈,颜庆嫦.中药材黄芪中氨基甲酸酯农药残留量的毛细管气相色谱法测定[J].分析测试学报,1999,18(2):66.
- [26] 董顺玲,胡家焱,何志强,等.中药材中氨基甲酸酯类农药残留量的反相高效液相色谱法.药物分析杂志,2002,22(3):178.
- [27] 张修军,程湖瑞.克线磷在珠兰中的残留测定[J].湖北农学院学报,1995,15(2):86.
- [28] 汤锋,岳勇德,花日茂.板蓝根中拟除虫菊酯杀虫剂的残留分析[J].农药学报,2001,3(3):69.
- [29] 张艳,程淑华.杀灭菊酯,溴氰菊酯在枸杞中残留量分析方法的研究[J].宁夏农林科技,2000,(3):32.
- [30] 高天兵,张曙明,田金改.中药材中拟除虫菊酯类农药残留量的毛细管气相色谱测定方法[J].分析测试学报,1999,18(2):6.
- [31] 田金改,杜庆鹏,高天兵. HPLC测定中药中农药灭幼脲残留量的方法研究[J].中草药,2000,31(3):179.
- [32] 汪军. GC-MS定性定量分析出口西兰花样品中中毒死蟀的农药残留[J]. 岛津分析通讯,2002,(2):3.
- [33] 时亮,王丽.用固相萃取-毛细管气相色谱法测定烟草中氨基甲酸酯农药残留量[J].分析测试技术与仪器,2000,6(1):49.
- [34] 于文莲,王超,储晓刚.高效液相色谱柱后衍生法测定谷物中9种氨基甲酸酯类农药及其3种代谢物残留量[J].色谱,1998,16(5):430.
- [35] 张培荣.农药储存中的稳定性分类[J].农资科技,1995,(5):28.
- [36] 李萍,王绪卿.氨基甲酸酯农药残留分析方法[J].国外医学卫生学分册,1999,26(6):366.
- [37] 邵俊杰.农药残留分析中的前处理技术[J].食品理化检验,1998,(2):10.
- [38] 徐宝才,岳勇德,花日茂.超临界流体萃取技术在农药残留分析上的应用[J].安徽农业大学学报,1999,26(2):162.
- [39] 金军,赵国栋,崔云,等.高效液相色谱/大气压电离质谱(HPLC/APIMS)在农药残留分析中的应用[J].化学通报,1999,(6):26.
- [40] 潘元海,金军,蒋可.源内碰撞诱导解离质谱技术在农药残留分析中的应用[J].分析实验室,2000,19(6):77.
- [41] Saleh MA, Kamel A, el-Demerdash A, et al. Penetration of household insecticides through different types of textile fabrics [J]. Chemosphere, 1998, 36(7):1543.
- [42] Tarver EE, Hill HH. Comparison of a pulsed electron capture detector and a fourier transform ion mobility detector after capillary supercritical fluid chromatography [J]. Annual Chem, 1992, 344: 453.
- [43] Toribio L, del Nozal MJ, Bernal JL, et al. Packed-column supercritical fluid chromatography coupled with solid-phase extraction for the determination of organic microcontaminants in water [J]. J Chromatogr A, 1998, 823(1-2):163.
- [44] 李俊锁,钱传范.农药残留的免疫分析及其进展[J].农药科学与管理,1999,增刊:37.
- [45] Turniansky A, Avnir D, Bronshtein A, et al. Sol-gel entrapment of monoclonal anti-atrazine antibodies [J]. J Sol-Gel Sci and Tech, 1996, 7(1-2):135.
- [46] 黄文凤,蔡琪,林而立,等.农药残留毒性快速测试仪的研制[J].现代科学仪器,2000,(4):45.

收稿日期:2003-09-10