

现代分析技术在农产品农药残留检测中的应用

李婷婷, 肖媛, 左艳霞, 刘伟, 汪艳 (中国科学院水生生物研究所, 湖北武汉 430072)

摘要 主要阐述了在农产品中主要残留农药的分类, 对农药残留的常用检测技术以及最近的典型研究成果进行了综述, 并评价了不同检测分析方法的优缺点。

关键词 农药残留; 检测技术; 分析技术

中图分类号 S481+.8 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)11-04824-04

Application of Modern Analytical Technology in Pesticide Residue Detection of Agricultural Products

LI Ting-ting et al (Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan, Hubei 430072)

Abstract The classification of the main pesticide residues in agricultural products was elaborated, the common detecting technologies and the latest typical research achievements were reviewed, the advantages and disadvantages of the various detection methods were evaluated.

Key words Pesticide residue; Detecting techniques; Analytical methods

农药作为一种主要的防治害虫的手段, 已被广泛大量地应用于农业生产中, 目前已经注册并商业化生产的农药种类繁多, 包括有机磷农药、有机氯农药、氨基甲酸酯类农药、拟除虫菊酯类农药, 以及各种杀虫剂、除草剂、杀菌剂等。这些农药施用于作物后, 一部分附于农作物上, 一部分则散落于土壤、大气和水环境中, 未降解的农药通过植物果实或水, 经过一系列食物链最终传递给人类, 会造成人体急性或慢性中毒, 对人类健康产生极大威胁。因此, 高效、快速、灵敏、可靠的农产品农药残留检测分析技术成为各国研究热点。

农药残留分析是一种对复杂基质样品中痕量组分进行定性定量的分析技术, 一种好的农药残留检测方法必须能够满足多种农药残留同步检测、高回收率、低检出限、稳定性好等要求。由于农药的种类繁多, 而且各个农药之间有着不同的物理化学特性, 目前没有一种农药残留分析方法能够覆盖所有的农药品种。鉴于此, 笔者将每类农药的残留分析方法进行了归纳并介绍了其最新研究进展, 旨在为今后的农药残留分析方法的建立提供参考。

1 农药分类及使用现状

由于农作物各个时期所预防的害虫不同, 一般会有多种不同种类农药在作物生长过程中交叉使用。目前通常被作为研究对象的农药有有机氯农药 (OCPs)、有机磷农药 (OPPs)、氨基甲酸酯类农药 (CBs)、拟除虫菊酯类农药 (PYRs) 和三嗪类除草剂 (TRZs) 5 大种类农药 (表 1)。

有机氯农药具有毒性、亲脂性和半挥发性等特点, 1983 年在我国蔬菜地中已被禁止使用。由于有机氯类农药半衰期长、不易降解和代谢, 致使在禁用 10 余年后, 在全球范围的各种环境介质 (地下水、土壤等) 以及动植物组织器官和人体中仍广泛存在, 其高残留和高毒性至今依然对生态安全和人类健康产生潜在威胁^[1]。

有机磷农药是有毒农药中最普通的种类, 一直在国内外

被大量生产和广泛使用, 在我国有机磷杀虫剂占有所有使用农药的 70% 以上。有机磷农药多为磷酸酯类或硫代磷酸酯类, 一般不溶于水, 易溶于有机溶剂, 对光、热、氧均较稳定, 遇碱易分解破坏 (敌百虫例外)^[2]。该种农药进入人体后以其磷酰基与酶的活性部分紧密结合抑制乙酰胆碱酯酶活力, 所以对人类健康造成极大威胁。

表 1 主要农药分类及常见农药

分类	农药	分类	农药		
OCPs	艾氏剂	PYRs	毒虫畏		
	氯丹		毒死蜱		
	六氯杀虫剂		氯亚胺硫磷		
	杀螨酯		敌敌畏		
	乙酯杀螨醇		乐果		
	二氯喹		灭线磷		
	硫丹		杀螟硫磷		
	硫酸硫丹		庚虫磷		
	异艾氏剂		异柳磷		
	异狄氏醛		久效磷		
	七氯		对硫磷		
	环氧七氯		伏杀磷		
	己唑醇		定菌磷		
	CBs		涕灭威	TRZs	高效氯氟菊酯
			西维因		联苯菊酯
克百威		氟氯氰菊酯			
杀螨脒		三氟氯氰菊酯			
灭梭威		阿特拉津			
OPPs	灭多威	西玛津			
	高灭磷	扑灭津			
	三硫磷				

氨基甲酸酯类农药通常是一种热不稳定性化合物, 可经消化道、呼吸道和皮肤吸收, 吸收后主要分布于肝、肾、脂肪和肌肉中, 致使体内水解乙酰胆碱失活。

拟除虫菊酯类农药是改变天然除虫菊酯的化学结构衍生的合成酯类, 其杀虫毒力比老一代杀虫剂如有机氯、有机磷、氨基甲酸酯类提高 10~100 倍。拟除虫菊酯因用量小、使用浓度低, 故对人畜较安全, 对环境的污染很小。其缺点主要是对鱼毒性高, 但人类长期服用含有残留拟除虫菊酯类

农药的食物也易造成亚慢性或慢性中毒^[3]。

三嗪类除草剂在农业中主要被用来控制杂草的生长,因为具有 1 个六原子的杂环结构,能在环境中稳定存在,不易降解,常由于地表径流和渗透作用造成地表水和地下水的污染,从而使三嗪类化合物进入食物链,目前三嗪类化合物已被研究证明是一种致癌物质、内分泌干扰物,对人类、动物和水生物的危害极大^[4]。

2 农药的分离与检测技术研究进展

目前用于农药检测的方法有很多,包括色谱分离检测技术、色谱-质谱联用技术、酶免疫分析方法,但由于各种农药的理化性质不同,所以每种农药适用的方法也不同。

2.1 气相色谱法(GC)

气相色谱法主要适用于热稳定性、易挥发的组分,其核心技术在于分离系统(毛细管色谱柱)和检测系统(检测器)的选择。

由于大多数农药的极性较弱,对于非极性农药分析的毛细管色谱柱一般选用固定相组成 100% 二甲聚硅氧烷,5%、35% 或 50% 苯基-甲基聚硅氧烷或者 14%、50% 氰丙基苯基聚硅氧烷。但有研究表明,上述色谱柱对分析某些弱极性农药也有一定的局限性,例如对于有机氯农药中氯丹、硫丹和 p,p'-DDE、p,p'-DDD 不能够很好地分离^[5],而且对 20 种以上农药的分离通常会出现色谱峰重叠的现象。最近研究指出 ZB 系列毛细管柱,如 ZB-MR1 和 ZB-MR2 相比传统色谱柱能够达到更好的分离效果^[6]。

气相色谱中可供选择的检测器种类繁多,通常需要根据被检测物质的相关性来选择合适的检测器,在农药残留分析中常被用到的检测器有电子俘获检测器(ECD)、卤素特殊检测器(XSD)、火焰光度检测器(FPD)、氢火焰离子化检测器(FID)、原子发射检测器(AED)等。

电子捕获检测器是一种对电负性物质具有一定的选择性、高灵敏度的色谱检测器。目前拟除虫菊酯类农药和有机氯农药都可以利用 GC 联接电子捕获检测器进行检测^[7-8],而且大量基于 GC-ECD 方法的检出限在 0.1~20.0 ng/g。火焰光度检测器对有机磷农药有很好的响应值,很多文献报道 GC-FPD 对有机磷农药的残留检测^[9-10],氮磷检测器(NPD)对氮磷等化合物的响应具有特异性,所以也被常用于测定有机磷农药和氨基甲酸酯类农药^[11],大量文献采用这 2 种检测器所达到的检出限为 2~66 ng/g(表 2)。王建华等采用乙腈均质提取,PSA 固相萃取柱净化,再用 GC-ECD 及 FID 检测含硫蔬菜中的有机磷、有机氯和拟除虫菊酯多类农药残留组分,样品的回收率在 70%~110%,RSD 为 3.5%~14.2%^[26]。

2.2 气相色谱质谱联用法(GC-MS)

气质联用仪既具有气相色谱的选择性又具有质量分析器的灵敏性,而且在定量和定性分析方面较气相色谱更准确。气质联用的选择离子检测(SIM)和多反应离子检测(MRM)能够准确定量而不受基质干扰。新的分离技术结合气质联用是农残检测的新技术,也是农残检测的发展方向,具有花费时间更少、使用溶剂更少、灵敏度高的特点。与 GC 联用的 MSD 检测器类型通常包括单四级杆、离子阱和三重四级杆,检测物通常需要通过

保留时间和 SIM 模式下的特殊离子碎片来进行定性和定量研究。

Przybylski 等研究表明,气相色谱-离子捕获质谱法(GC-ITMS)是一种多残留的检测方法,可用于检测样品中的有机氯、有机磷、三嗪、苯脲、N-乙酰苯胺、氨基甲酸酯及其他一些污染物^[6]。Hajslova 等利用 GC-MS-ECD/NPD 的方法检测了 37 种常见农药(OPPs、OCPs、PYRs 和 CBs),包括对硫磷、敌敌畏、硫丹、灭多威、甲霜灵等,回收率在 62%~103%^[12]。

2.3 低压气相色谱质谱联用法(LP-GC-MS)

气质联用适用于分析非极性、半极性和挥发性和半挥发性的组分。对于某些极性较强的农药,如有机磷农药中久效磷、乐果、氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷等属于极性农药,用气质联用测定时经常会出现回收率低的现象,限制了气质联用色谱仪的检测通量和灵敏度及应用范围。LP-GC-MS 新技术的出现使气质联用在分析极性、非挥发性和热不稳定农药上有了突破。

Walorczyk 等用 LP-GC-MS-QQQ 法测定了蔬菜中 78 种农药残留含量。他们利用 2 根色谱柱串联,其中一个分析用的色谱柱 HP(10.00 m × 0.32 mm × 0.25 μm),另一个是色谱柱(2.50 m × 0.15 mm),并将结果与传统 GC-MS 作比较。用传统 GC-MS 分析如甲胺磷、乙酰甲胺磷类农药时发生了拖尾现象,并且响应值不高,而用 LP-GC-MS 分析时不但减少了拖尾,而且改善了峰形,提高了检测限。在分析热不稳定农药西维因和甲硫威时,用 LP-GC-MS 检测技术能够提供更低的检测,此外在相同浓度的检测范围内,LP-GC-MS 的线性范围相关系数能够达到 0.999,而传统 GC-MS 的相关系数只有 0.973~0.999^[21]。Arrebola 等将水果中提取的农残样品用 LP-GC-MS-MS 进行分析,检测出 72 种农药,大部分属于有机磷农药和有机氯农药。研究表明,LP-GC-MS-MS 比常规方法的分析时间减少了 50%,而且相比于 GC-MS-MS 方法,两者的检出限相差不到 0.01 mg/kg;测定限范围为 0.1~10.0 μg/kg,回收率为 70.3%~126.9%^[27]。

2.4 全二维气相色谱法(GC × GC)

GC × GC 是 20 世纪 90 年代出现的新型多维色谱技术,它将分离机理不同而又互相独立的 2 支色谱柱以串连方式结合成二维气相色谱,经第 1 支色谱柱分离后的每一个馏分,经调制器聚焦后进入第 2 支色谱柱中进行进一步分离,通过温度和极性的改变实现气相色谱分离特性的正交化^[28]。与常规的气相色谱相比,GC × GC 具有分辨率高、峰容量大、灵敏度好、分析速度快等特点。目前大多数文献都是用 GC × GC 通常与飞行时间质谱联用进行检测^[29],也有部分文献将 GC × GC 与其他检测器进行联用,例如 Khummueng 等将 GC × GC 与双检测器联合(NPD 和 ECD)一次同时进行 41 种农药的残留检测^[30]。

2.5 液相色谱法(LC)

气相色谱法和气质联用法一般适用于分析非极性、半极性和挥发性和半挥发性的组分,可用于分析大部分农残产品。但部分拟除虫菊酯类农药和氨基甲酸酯类农药具有热不稳定性或者强极性,所以并不适合用气相色谱法和气质联用法来进行研究。

液相色谱常用的检测器有荧光检测器、紫外检测器(UV),主要原理是通过检测物质在紫外作用下有吸收从而产生信号。这就要求分析的物质在一定波段范围内有紫外吸收。由于大多数三嗪类农药在水溶液或者甲醇溶液中在220~225 nm及255 nm处有紫外吸收,所以二极管阵列检测器(DAD)也常被用来检测肉类以及牛奶中的三嗪类农药。祁彦等用反相高效液相色谱二极管阵列法同时检测大豆中13种三嗪类除草剂,检测限均低于20 μg/ml,分析效果较好^[31]。

表2 农产品中各类农药残留检测方法概括

基质	农药	分离技术	测定限	回收率//%	参考文献
鱼	16种OCPs	GC-MS2 DB-5ms,30 m	0.3~4.5 ng/g	75.0~112.0	[12]
牛脂肪	9种OCPs	GC-ECD DB-5 25 m		71.0~110.0	[8]
牛奶	22种OCPs	GC×GC-TOFMS,VF-5MS 30 m	0.2~1.0 ng/g	43.0~119.0	[13]
鱼	12种OCPs	GC-ECD,DB-608,30 m	1.0 ng/g	94.0~103.0	[14]
牛奶	24种OPPs	GC-FPD SPB-608,15 m	3.0~66.0 ng/g	72.0~109.0	[9]
牛奶	5种OPPs	GC-FPD DB-1	10.0 ng/g	75.0~104.0	[10]
肉类	7种OPPs	GC-NPD DB-1701,30 m	2.0~34.0 ng/g	32.0~102.0	[11]
牛奶	6种CB	LC-MS,Alltima-C18,5 μm	3.0~8.0 ng/g	76.0~104.0	[15]
蛋类	1种CB	LC-DAD	5.0 ng/g	85.0~90.0	[16]
食品类	10种CBs	LC-Fluorimetry,NovaPak C18,4 μm	2.0 ng/g	66.0~87.0	[17]
牛奶	2种TRZs	LC-DAD C18 ODS,5 μm,DAD 200~400 nm	500.0 ng/g	-	[18]
牛奶	2种PYRs	GC-ECD HP-5 30 m	0.75 g/L	-	[7]
牛奶	14种PYRs	GC-FPD DB-5 30 m	-	60.0~119.0	[19]
肉类食品	236种多残留	GC-ITMS ZB-5 ms	0.3~45.0 ng/g	70.0~121.0	[6]
羊肉	22种OCPs,23种OPPs	GC-MS2 VF-5 ms,30 m	-	72.0~91.0	[20]
蔬果	OPPs,OCPs,CBs,TRZs	LP-GC-MS		84.0~124.0(GC-MS)	[21]
蔬果	OPPs,OCPs,PYRs	LP-GC-MS	0.01~2.50 μg/kg	92.7~110.0(LP-GC)	[22]
蔬果	OPPs,OCPs,CBs,TRZs	LC-TOF-MS	0.04~150.00 μg/kg	70.0~110.0	[23]
肝脏	4种OCPs,2种OPPs,1种CBs	LC-DAD LiChrospher,RP-18 5 μm	0.10~0.23 ng/g	>90	[24]
蔬果	OPPs,CBs	LC-MS	0.5~10.0 ng/ml	70.0~110.0	[25]

液质联用法和气质联用法由于分离和检测方法不同,通常在检测物质上能够做到互相补充和扩展。Hernandez等比较了LC-MS/MS和GC-MS在酸性蔬果中农残检测中的差异,结果表明N-甲基氨基甲酸盐、磺酰胺类化合物、苯胺类、大环内脂、新烟碱、嗜球果伞素等物质并不适合用GC-MS进行检测,用LC-MS/MS方法则能达到较好的回收率和测定限^[32]。Osaka等研究表明,几乎全部的OCPs物质及其代谢产物都能够用GC或GC-MS来进行检测,但十氯酮除外,气相色谱法或气质联用法并不能达到理想的检出限和灵敏度,而用LC-MS/MS则能达到较好的灵敏度,利用LC/APPI/MS方法能够检测PPb级的六氯苯(HCB)和五氯苯酚^[33]。

2.7 农药快速残留检测方法 大量农药残留的检测方法只能够在实验室中进行,并且样品的提取、净化过程复杂、耗时,检测成本也很高,所以近年来发展起来一些快速、灵敏、便捷的能够在实验室范围外进行检测的农残方法,包括酶抑制技术、生物传感器和酶联免疫吸附测定(ELISA)技术。该方法的主要优点是选择专一性、分析成本低并且能够进行现场检测,但由于其高度的专一性,只能适合检测某一种或结构相似的几种农药,对于不同种类的农药检测有其局限性,暂时不能完全替代传统的仪器分析技术。但从长远来

2.6 液相色谱质谱联用法(LC-MS) 液相色谱法的灵敏度和检测范围在目前逐渐严格的国际标准下有一定的局限,而液相色谱质谱联用技术所具有的MS/MS的多反应检测模式(MRM)相对于液相色谱法而言有抑制基质干扰、显著提高仪器灵敏度的效果,能够达到更好的检出限。在液相色谱质谱联用技术中,ESI和APCI是液质常用的离子源,ESI主要适用于极性和离子型化合物,APCI则适用于中等极性和弱极性化合物。检测器方面,通常将液相与不同的质谱检测器联用,包括单四级杆、离子阱和飞行时间质谱及串联质谱。

看,农药残留快速检测方法如果能以其自身优势不断完善,尤其是亲和力高、特异性强的抗体生产技术的突破和日臻完善,它将发挥越来越显著的作用,并且也会是今后的发展趋势。

3 结论和展望

近年来,由于农药的使用上由单一农药向多农药发展,各国农药残留量标准逐渐变得严格,这也给相应的农残检测分析技术提出了更加严格的要求。目前农残检测方法得到越来越多的重视,每年有很多新技术被应用,如样品制备新技术、进样技术、检测技术。由于各种农药有着不同的物理化学特性,目前没有一种农药残留分析方法能够覆盖所有的农药品种,每种分析检测方法根据使用仪器本身的特点都有一定的适用范围。气相色谱法和气质联用法一般适用于分析非极性、半极性和挥发性和半挥发性的组分,适合于大部分的农药分析,特别是有机氯、某些极性较弱的有机磷农药;LP-GC-MS虽然能弥补极性化合物的检测,但其短的色谱柱长度使其理论塔板数降低,进而影响到色谱柱的分离能力,尤其是在分离同分异构体上;液相色谱法和液相色谱质谱联用法在农残分析上主要被应用于氨基甲酸酯类农药和三嗪类以及它们的代谢产物;农药快速残留检测方法快速、灵

敏、使用范围广,但由于其高度的专一性,只能适合检测某一种或结构相似的几种农药,目前只有少数几种农药能用该法进行检测。

在今后发展方向中,新的农残检测技术发展方向除了建立更好的灵敏度、线性范围、回收率和精密度外,还通过使用更多的联用技术,如多维度色谱分离技术以及检测器串联检测技术等达到多种类的农药残留组分同时检测。

参考文献

- [1] BENBROOK C M. Organochlorine residues pose surprisingly high dietary risks[J]. *J Epidemiol Community Health*, 2002, 56:822.
- [2] BAI Y H, ZHOU L J, WANG. Organophosphorus pesticide residues in market foods in Shaanxi area, China[J]. *J Food Chem*, 2006, 98:240–242.
- [3] 谢涛, 熊丽, 王奎. 拟除虫菊酯类杀虫剂对鱼类的毒性研究[J]. *生物学教学*, 2005, 30(7):47–49.
- [4] 李宏园, 马红, 陶波. 除草剂阿特拉津的生态风险分析与污染治理[J]. *东北农业大学学报*, 2006, 37(4):552–556.
- [5] US EPA Method 8081A[S]. 1996.
- [6] PRZYBYLSKI C, SEGARD C. Method for routine screening of pesticides and metabolites in meat based baby-food using extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *J Sep Sci*, 2009, 32:1858.
- [7] GOULART S M, DE QUEIROZ M E L R, NEVES A A, et al. Optimization and validation of liquid-liquid of isoprocarb and sodium 2-isopropylphenate with bovine serum albumin[J]. *Talanta*, 2008, 75:1320.
- [8] LONG A R, SOLIMAN M M, BARKER S A. Isolation of drug residues from chromatography with electron-capture detection [J]. *J Chromatogr*, 1991, 74:493.
- [9] MUCCIO A DI, PELOSI P, CAMONI I, et al. Selective, solid-matrix dispersion extraction of organophosphate pesticide residues from milk [J]. *J Chromatogr A*, 1996, 754:497.
- [10] SCHENCK F J, WAGNER R. Screening procedure for organochlorine and organophosphorus pesticide residues in milk using matrix solid phase dispersion (MSPD) extraction and gas chromatographic determination[J]. *Food Addit Contam*, 1995, 12:535.
- [11] JUHLER R K. Optimized method for the determination of organophosphorus pesticides in meat and fatty matrices[J]. *J Chromatogr. A*, 1997, 786:145.
- [12] HAJŠLOVA J, HOLADOVA K, KOCOUREK V, et al. Matrix-induced effects: a critical point in the gas chromatographic analysis of pesticide residues[J]. *J Chromatogr A*, 1998, 800:283–295.
- [13] HAYWARD D G, PISANO T S, WONG J W. Multiresidue pesticide analysis of ginseng powders using acetonitrile- or acetone-based extraction, solid-phase extraction cleanup, and gas chromatography-mass spectrometry/selective ion monitoring (GC-MS/SIM) or -tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58:5884.
- [14] MURALIDHARAN S, DHANANJAYAN V, JAYANTHI P. Organochlorine pesticides in commercial marine fishes of Coimbatore, India and their suitability for human consumption[J]. *Environ Res*, 2009, 109:15.
- [15] BOGIALLI S, CURINI R, DI CORTIA A, et al. Simple and rapid assay for analyzing residues of carbamate insecticides in bovine milk: hot water extraction followed by liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1054:351.
- [16] LIMSUWAN S, TANSAKUL N, NAU H, et al. Penetration studies of propoxur and phoxim from eggshell into whole egg after experimental exposure and application in henhouses[J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55:6401.
- [17] RAWN D F K, ROSCOE V, TRELKA R, et al. N-methyl carbamate pesticide residues in conventional and organic infant foods available on the Canadian retail market, 2001–03[J]. *Food Addit Contam*, 2006, 23:651.
- [18] BARANOWSKA I, BARCHANSKA H, PYRSZ A. Distribution of pesticides and heavy metals in trophic chain[J]. *Chemosphere*, 2005, 60:1590.
- [19] MUCCIO A DI, PELOSI P, CAMONI I, et al. Elective extraction of pyrethroid pesticide residues from milk by solid-matrix dispersion[J]. *J Chromatogr A*, 1997, 765:51.
- [20] GARRIDO-FRENICH A, MARTINEZ VIDAL J L, GRUZ 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]. *Anal. Chim. Acta*, 2006, 558:42–56.
- [21] WALORCZYK S, GNUSOWSKI B. Fast and sensitive determination of pesticide residues in vegetables using low-pressure gas chromatography with a triple quadrupole mass spectrometer[J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1128:236–243.
- [22] MORENO J L F, LIEBANAS F J A, FRENICH A G, 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]. *J Chromatogr A*, 2006, 1111:97–105.
- [23] FERRER I, THURMAN E M. Matching unknown empirical formulas to chemical structure using LC/MS TOF accurate mass and database searching: example of unknown pesticides on tomato skins[J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1175:24–37.
- [24] NAVAS DIAZ A, GARCIA PAREJA A, GARCIA SANCHEZ F. Liquid and gas chromatographic multi-residue pesticide determination in animal tissues[J]. *Pestic Sci*, 1997, 49:56.
- [25] LIU M, HASHI Y, SONG Y, et al. Simultaneous determination of carbamate and organophosphorus pesticides in fruits and vegetables by liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1097:183–187.
- [26] 王建华, 张艺兵, 汤志旭, 等. 微波处理-气相色谱法测定含硫蔬菜中的多类农药残留[J]. *分析测试学报*, 2005, 24(1):100–102.
- [27] ARREBOLA F J, VIDAL J L M, GONZALEZ-RODRIGUEZA M J, et al. Reduction of analysis time in gas chromatography application of low-pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry to the determination of pesticide residues in vegetables[J]. *J Chromatogr A*, 2003, 1005:131–141.
- [28] 许国旺, 叶芬, 孔宏伟, 等. 全二维气相色谱技术及其进展[J]. *色谱*, 2001, 19(2):132.
- [29] DASGUPTA S, BANERJEE K, PATIL S H, et al. Optimization of two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry for separation and estimation of the residues of 160 pesticides and 25 persistent organic pollutants in grape and wine[J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217:3881.
- [30] KHUMMUENG W, MORRISON P, MARRIOTT P J. Dual NP/ECD detection in comprehensive two-dimensional gas chromatography for multi-class pesticide analysis[J]. *J Sep Sci*, 2008, 31:3404.
- [31] 祁彦, 占春瑞, 张新忠, 等. 高效液相色谱法测定大豆中 13 种三嗪除草剂多残留量[J]. *分析化学*, 2006, 34(6):787–790.
- [32] HERNANDEZ F, POZO O J, SANCHO J V, et al. Multi-residue liquid chromatography tandem mass spectrometry determination of 52 non gas chromatography-amenable pesticides and metabolites in different food commodities[J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1109:242–252.
- [33] OSAKA I, YOSHIMOTO A, NOZAKI K, et al. Simultaneous LC/MS analysis of hexachlorobenzene and pentachlorophenol by atmospheric pressure chemical ionization (APCI) and photoionization (APPI) methods[J]. *Anal. Sci*, 2009, 25:1373.
- [34] 韩梅, 杨晓凤, 侯雪, 等. 凝胶渗透色谱净化-气相色谱法测定酱腌菜中多种有机磷农药残留[J]. *西南农业学报*, 2011(6):2363–2368.
- [35] 任超, 聂晶, 莎娜, 等. Waters HPLC 检测蔬菜、水果中 7 种农药残留方法优化[J]. *内蒙古农业科技*, 2012(2):52–53.