

气相色谱法同时测定大豆中 13 种苯氧羧酸类除草剂的残留量

匡华¹ 储晓刚² 侯玉霞¹ 祁彦²

(1. 中国农业大学理学院, 北京 100094; 2. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100025)

摘要:为检测大豆中的苯氧羧酸类除草剂残留,建立了大豆中 13 种苯氧羧酸类除草剂(对氯苯氧乙酸、对氯苯氧丙酸、苯氧丁酸、麦草畏、2 甲 4 氯苯氧乙酸、2 甲 4 氯苯氧丙酸、2 甲 4 氯苯氧丁酸、2,4-滴、3,4-滴、2,4,5-涕、2,4,5-涕丙酸、2,4-滴丙酸、2,4-滴丁酸)多残留量的气相色谱检测方法。样品经过正己烷预除脂后用乙腈和 50 mmol/L 盐酸混和液(体积比 7+3)提取,提取液经过与乙腈饱和的正己烷液液分配除脂,阴离子交换柱净化后用五氟溴苯衍生化。衍生产物经硅胶柱净化后,采用气相色谱(GC)-电子捕获检测器(ECD)检测,外标法定量。13 种苯氧羧酸类除草剂在质量浓度 0.005~0.1 mg/kg 之间,与峰面积呈线性关系,相关系数为 0.995 4~0.999 3;0.01 和 0.1 mg/kg 2 个水平的加标回收率均在 70% 以上,相对标准偏差小于 20%,方法的检测限($S/N=3$)满足主要贸易国最大残留限量要求。

关键词:色谱法;气相;豆科;农药残留量;除莠剂

Simultaneous Determination of Multiple Phenoxy Acid Herbicide Residues in Soybean by Gas Chromatography

KUANG Hua, CHU Xiao-gang, HOU Yu-xia, QI Yan

(College of Science of China Agricultural University, Beijing 100094, China)

Abstract: A technique for simultaneous determination of 13 phenoxy acid herbicide residues in soybean was developed. Phenoxy acid herbicides were extracted with acetonitrile-50 mmol/L HCl (volume ratio was 7+3), followed by liquid-liquid partition with n-hexane. The soybean extract was further cleaned up by anion exchange column and derivatized with pentafluorobenzyl bromide. The resulting esters were determined by gas chromatography equipped with electron capture detector. The pre-treatment method was critically examined. Recoveries of two fortified levels (0.01 and 0.1 mg/kg) were above 70%, and the coefficients of variation were less than 20%. It showed that this method can meet the requirements of multi-residue analysis in the inspection of import/export soybean commodities.

Key word: Chromatography, Gas; Legumes; Pesticide Residues; Herbicides

Amchem 公司于 1942 年发现了 2,4-滴的优良除草效果,1945 年以后多家公司在 2,4-滴结构基础上开发生产出了多个品种苯氧羧酸类除草剂(见表 3)。

苯氧羧酸类除草剂的选择性问题比较复杂,因使用剂量和植物种类不同而有较大差异。苯氧羧酸类除草剂及其盐和酯对牧场和许多作物中(如:稻田、小麦、大豆)的阔叶杂草都有很好的效果^[1]。苯氧羧酸类除草剂很容易溶于水中,因此在农田生态系统中会迁移,引起土壤、地下水、大气等污染。苯氧羧酸类除草剂本身中等毒性,但是其代谢产物(特别是一些卤化物)对人类和生物体都会造成危害,研究表明它可以引起人类软组织恶性肿瘤,对动物体

也表现出胎盘毒性^[2]。经它处理过的植物死前会在其体内蓄积很高浓度的硝酸盐或氰化物。同时因被杀死的有毒杂草和有害植物固有的毒性没有改变,因而容易引起动物中毒。国内外有关该类除草剂检测的文献多针对水和土壤等环境样品^[7,8],粮谷中进行检测的报道很少。目前,我国国标和出入境行业标准中仅仅限于粮谷中 2,4,5-涕(2,4,5-T)^[3]、禾草灵^[4]、2 甲 4 氯苯氧乙酸(MCPA)、2 甲 4 氯丁酸(MCPB)^[5]以及肉制品中 2,4-滴(2,4-D)^[6]的单残留量检测,国内卫峰等^[10]报道使用重氮甲烷衍生化对大米中 6 种苯氧羧酸类除草剂进行 GC/MS 检测。Satoru Nemoto^[9]采用毛细管区带电泳法对大豆中包括 2,4-D 在内的 5 类极性除草剂进行检测。

大豆是人类重要的油料和蛋白来源,是我国大宗进口的农产品之一。由于豆田中杂草繁多,苯氧羧酸类除草剂使用普遍,该类除草剂在土壤和水中极易失活,在水和湖泊的沉积物都会累积。鉴于它

基金项目:国家“十五”食品安全重大专项(2001BA804A17)

作者简介:匡华 女 硕士

通讯作者:储晓刚 男 研究员

侯玉霞 女 副教授

的潜在危害性,各国都在努力研发可靠、灵敏的检测方法来对不同基质(如土壤表层、饲料、地下水等)中苯氧羧酸类除草剂的残留量进行测定^[12-14]。

笔者研究了大豆中13种苯氧羧酸除草剂(结构见表3)的前处理、衍生和气相色谱分离条件,获得了满意的回收率和灵敏度,建立了大豆中多种苯氧羧酸类除草剂多残留量同时检测的方法,为打破国外技术贸易壁垒,促进我国大豆进出口贸易提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料

HP6890 气相色谱仪(美国 Agilent 公司),配有电子捕获检测器(ECD),毛细管柱 HP-5MS,毛细管柱 30 m × 0.25 μm × 0.25 mm;载气为高纯氮(99.999%,中国普莱克斯),流速1.0 ml/min;不分流进样,进样体积为1.0 μl,进样口温度:230;ECD 温度:300;程序升温:60 保持1 min,以25 /min升到180,保持1 min,以2 /min升到205 保持3 min,再以10 /min升到260,保持5 min。

固相萃取(Solid Phase Extraction, SPE)净化柱:OASIS MAX 3 ml小柱(Waters, USA),柱:ACL 6 ml,1 g硅胶柱(Agela Technologies, USA)。

标准品 13种苯氧羧酸除草剂标准品 Dr. Ehrenstorfer Co., Germany,甲醇配制为浓度500 mg/L的贮存液,稀释为10 mg/L的工作液,混合标准工作溶液2两个月重新配制。所有标准溶液均用封口膜封好,贮存4 冰箱。

衍生化试剂 五氟溴苄(C₇H₂BrF₅ Pentafluorobenzyl Bromide, PFBBR)美国 Sigma 公司,用丙酮配制为5%(体积分数)的溶液,贮存于4 冰箱。

甲醇(Burdick & Jackson, USA)、甲苯、丙酮(色谱纯 TEDIA. Company Inc USA),正己烷(农残级, Scharlau Chemie S. A., SPAIN),其他试剂均为国产分析纯。试验用水为 Millipore-Q 高纯水,无水硫酸钠需高温650 灼烧至少4 h,干燥器中保存。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理

制样 取500 g大豆试样,经打碎磨粉,过40目筛,收集筛下物。

提取 四分法取5.00 g试样置于具塞50 ml离心管中,先加入约30 ml正己烷,振荡5 min后,高速离心(转速5 000 r/min),弃去正己烷层,重复操作1次。然后向离心管中加入30 ml乙腈+50 mmol/L HCl(体

积比为7+3)振荡20 min,离心,收集上清液,重复提取1次,合并提取液。40 减压旋转蒸发除去乙腈,将剩余液转入分液漏斗,加入10 ml饱和食盐水与40 ml的正己烷(乙腈饱和)混合振荡2 min。静置分层后除去有机相,重复操作1次。将下层液用1 mol/L的 HCl 溶液调整 pH 值<2,加30 ml乙酸乙酯振荡混匀2 min,静置分层后,收集乙酸乙酯层,下层液再用乙酸乙酯重复萃取2次,合并乙酸乙酯层,40 下减压旋转蒸发至近干。加入3 ml 50 mmol/L 的 HCl 溶液溶解,待净化。

净化和衍生化 将提取后的溶液用活化好的 OASIS MAX 小柱净化。依次用3 ml甲醇、3 ml水活化/平衡柱子,加入样品溶液,依次用3 ml 2%氨水、30%甲醇的水溶液(含2%甲酸)、甲醇淋洗,最后用6 ml含2%甲酸的甲醇溶液洗脱。收集最后洗脱液,用 N₂ 吹干。用870 μl 丙酮溶解残渣,加入30 μl 30% K₂CO₃ 水溶液(质量浓度),100 μl 5%的 PFBBR 衍生化试剂,立即封好,在60 保温1 h。将衍生反应后剩余物用 N₂ 吹干,用3 ml甲苯+正己烷(体积比2+8)溶解。依次用10 ml正己烷、甲苯+正己烷(体积比2+8)活化硅胶柱,上样,先用10 ml甲苯+正己烷(体积比2+8)淋洗,最后用8 ml甲苯+正己烷(体积比9+1)洗脱。收集洗脱液,挥干溶剂,用正己烷定容,上机测定。

1.2.2 线性关系和回收实验

将混标溶液梯度稀释,衍生化后,每个浓度设3个平行,以各组分的峰面积为纵坐标,以浓度为横坐标进行线性回归,计算线性关系和相关系数。

称取5.00 g试样,分别向其中加入浓度为0.01、0.1 mg/L的苯氧羧酸类除草剂混合标准工作溶液旋涡混匀,放置15 min,然后再进行提取、净化以及气相色谱分析。

在空白试样中添加2个水平13种苯氧羧酸除草剂的混合标准溶液,按照上述方法操作步骤进行回收率试验,同时每个添加浓度平行重复10次操作,计算测定结果的相对偏差。

2 结果

2.1 线性范围

13种苯氧羧酸除草剂的回归线性方程、线性相关系数见表1。线性范围均满足定量要求。

2.2 回收率、精密度和检测限

回收率、精密度结果见表2,从表2可以看出,对氯苯氧丙酸、对氯苯氧乙酸、苯氧丁酸、2甲4氯丙酸、2甲4氯乙酸、2,4-滴丙酸、2,4-滴、3,4-滴、2甲4氯丁酸和2,4-滴丁酸在0.01 mg/kg的

表 1 13 种苯氧羧酸除草剂线性范围及相关系数

除草剂	线性范围(mg/L)	线性方程	相关系数
4 - CPP	0.0500 ~ 2.15	$y = 49513.19x - 2216.67$	0.9989
4 - CPA	0.0600 ~ 1.20	$y = 23861.85x - 1103.45$	0.9974
MCPP	0.0630 ~ 2.53	$y = 48862.39x - 2659.30$	0.9993
4 - BP	0.0401 ~ 1.61	$y = 29328.79x - 2164.20$	0.9959
Dicamba	0.0004 ~ 1.65	$y = 67256.49x - 2912.25$	0.9973
MCPA	0.0600 ~ 2.40	$y = 34569.03x - 3310.89$	0.9972
2,4 - DP	0.0520 ~ 2.08	$y = 40571.23x - 2966.45$	0.9971
2,4 - D	0.0480 ~ 0.96	$y = 24480.53x - 1012.66$	0.9967
3,4 - D	0.0505 ~ 1.01	$y = 22926.49x - 954.76$	0.9967
2,4,5 - TP	0.0019 ~ 0.77	$y = 20546.36x - 462.25$	0.9989
MCPB	0.0530 ~ 1.06	$y = 13321.03x - 326.35$	0.9984
2,4,5 - T	0.0018 ~ 0.72	$y = 27103.88x - 843.80$	0.9978
2,4 - DB	0.0520 ~ 1.04	$y = 16832.23x - 669.09$	0.9971

表 2 大豆中 13 种苯氧羧酸除草剂的加标回收率和精密度 ($n = 10$)

除草剂	添加水平 (mg/kg)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
4 - CPP	0.01	84.7	10.5
	0.10	94.3	6.3
4 - CPA	0.01	71.6	7.4
	0.10	84.3	6.6
4 - BP	0.01	83.6	7.3
	0.10	71.6	5.8
Dicamba	0.005	95.1	6.7
	0.10	83.8	11.2
MCPP	0.01	86.2	8.2
	0.10	79.3	7.7
MCPA	0.01	76.8	9.9
	0.10	74.5	16.2
2,4 - DP	0.01	84.6	9.3
	0.10	78.4	12.4
2,4 - D	0.01	76.9	7.6
	0.10	80.6	13.5
3,4 - D	0.01	87.0	10.8
	0.10	85.4	9.4
2,4,5 - TP	0.005	79.4	9.8
	0.10	87.9	12.2
2,4,5 - T	0.005	87.5	8.3
	0.10	80.5	14.0
MCPB	0.01	84.9	5.8
	0.10	74.2	7.3
2,4 - DB	0.01	76.1	9.3
	0.10	74.4	8.1

添加水平下的平均回收率为 71.6% ~ 87.0%, 相对标准偏差 5.8% ~ 10.5%; 麦草畏、2,4,5 - 涕丙酸和 2,4,5 - 涕在 0.005 mg/kg 的添加水平下的平均回收率分别为: 95.1%、79.4%、87.5%; 相对标准偏差为 6.7%、9.8% 和 8.3%。13 种苯氧羧酸除草剂在 0.01 mg/kg 的添加水平下的平均回收率为 74.2% ~ 94.3%; 相对标准偏差 5.8% ~ 16.2%。方法的准确

度和精密度均符合农药残留分析要求。

在保证方法回收率稳定的条件下, 在 $S/N = 3$ 时, 试验中 13 种苯氧羧酸除草剂的方法的检测下限和定量限见表 3。

3 讨论

3.1 提取方法的选择

苯氧羧酸类除草剂极性很高, 易溶于水及水相溶液, 解离状态难溶于有机溶剂, 为克服这一点, 提取前通常使用 pH 1 ~ 3 的水溶液进行酸化, 抑制其解离以便于在未解离状态下移入有机溶剂中。根据文献报道^[11], 提取前使用酸性水 (pH < 2) 先将试样酸化, 然后使用合适的有机溶剂和水混合溶剂提取, 乙腈、丙酮、乙醚、二氯甲烷^[2] 等都可以用于苯氧羧酸酸性除草剂的提取。

笔者采用先酸化后提取的方式, 发现乳化现象严重, 就采用了有机溶剂与酸化水混和溶剂进行提取。分别对丙酮 + 酸化水、二氯甲烷 + 酸化水、乙醚 + 酸化水、乙腈 + 酸化水的提取效果做了试验。结果发现, 二氯甲烷提取试样时乳化现象非常严重, 高速离心后, 提取液仍然浑浊不清。丙酮和乙醚提取样品, 在液 - 液分配时出现不同程度的乳化现象, 而且许多杂质也同时被提取。采用乙腈 + 酸化水的提取方式能使苯氧羧酸类除草剂从大豆基质转移到提取溶剂中, 提取杂质较丙酮和乙醚少, 虽在液 - 液分配时也有乳化现象, 但是离心后可以清晰分层, 故选用乙腈 - 酸化水作为提取剂。

由于大豆中脂肪含量很高, 脂肪酸是本试验中最重要的干扰物, 试验中苯氧羧酸除草剂极性很高, pK_a 分布在 2 ~ 5 之间 (见表 3), 因此采用正己烷萃取脂肪后再进行提取, 除油脂效果很好, 不影响回收率。

3.2 SPE 净化

虽然绝大部分油脂和色素已经去除, 为减少酯化副产物, 考虑到目标分析物的弱酸性, 因此选择了 Waters 的 OASIS MAX 3 ml 小柱, 根据该柱子是一种混合填料的阴离子交换柱, 通过配制一系列含 2% 甲酸的甲醇 + 水溶液, 对该柱子标准洗脱条件 (3 ml 水或甲醇活化, 3 ml 2% 氨水、甲醇淋洗, 含 0.1 mol/L 盐酸的甲醇溶液洗脱) 进行优化, 净化效果良好, 由于目标分析物和填料靠离子作用键合, 因此, 洗脱速度要慢, 以便有足够的时间来将目标分析物替换下来, 试验中使用 1 ml/min 的流出速度。

3.3 衍生化试剂的选择

苯氧羧酸除草剂的挥发性很差, 需要使用各种衍生化方法对该类除草剂衍生, 常见的有甲酯化和 PFBBR 酯化。Lee 等^[11] 比较了一氯化物 (MCPA)、

表 3 13 种苯氧羧酸除草剂的结构、方法检测限和定量限及各国对其在大豆中的限量要求^[15]

除草剂	结构	pKa	MRLs mg/L	LOD mg/kg	LOQ mg/kg	国别
2 甲 4 氯丙酸 (MCPB)		3.78	-	0.0040	0.01	-
2 甲 4 氯乙酸 (MCPA)		3.07	0.1	0.0046	0.01	日本
2 甲 4 氯丁酸 (MCPB)		4.84	-	0.0012	0.01	-
2,4 - 滴 (2,4 - D)		2.73	0.02 0.05	0.0054	0.01	美国 韩国,日本
2,4 - 滴丁酸 (2,4 - DB)		4.80	0.2 0.02	0.0012	0.01	美国 澳大利亚
麦草畏 (Dicamba)		1.97	0.05 10	0.0002	0.005	日本 美国
对氯苯氧乙酸 (4 - CPA)		-	-	0.0068	0.01	-
2,4 - 滴丙酸 (2,4 - DP)		3.00	0.05	0.0040	0.01	欧盟
对氯苯氧丙酸 (4 - CPP)		-	-	0.0044	0.01	-
3,4 - 滴 (3,4 - D)		-	-	0.0060	0.01	-
2,4,5 - 涕 (2,4,5 - T)		3.14	ND 0.05	0.0006	0.005	日本 欧盟
2,4,5 - 涕丙酸 (2,4,5 - TP)		3.10	-	0.0024	0.005	-
苯氧丁酸 (Phenoxybutyric acid, 4 - BP)		-	-	0.0050	0.01	-

注:pKa:弱酸电离常数的负对数值;LOD:检测限;LOQ:定量限;MRL:最大残留限量。“-”没有限量要求;ND:未检出。

二氯化物(2,4-D)以及三氯化物(2,4,5-T)的PFB酯和甲酯产物在ECD上的响应值,发现对于单氯苯氧羧酸除草剂的响应因子,PFB酯是甲酯的600倍,卫锋等^[10]使用重氮甲烷对2,4-D等6种除草剂进行重氮甲烷甲酯化,重氮甲烷要现制备,保存期很短,且在制备时易爆炸,很危险。笔者在实验中也使用三甲硅基重氮甲烷进行了甲酯化,在ng级的水平下,使用ECD检测器,没有看到MCPA,MCPB,MCPD的峰。考虑到最大残留限量(MRLs见表3)要求中需要达到的检测下限2,4-D和2,4-DB均在0.02 mg/L,因此选择了PFBBr进行衍生化。

由于脂肪酸也能与PFBBr发生酯化反应,尤其是C₁₂~C₁₈的脂肪酸是试验中主要的干扰物质,因此,前处理中除去油脂一步非常关键。衍生化后除了目标分析物外,存在很多副产物,使用硅胶柱对衍生产物做了进一步的净化,可以达到满意的分析效果。

3.4 硅胶柱净化条件优化

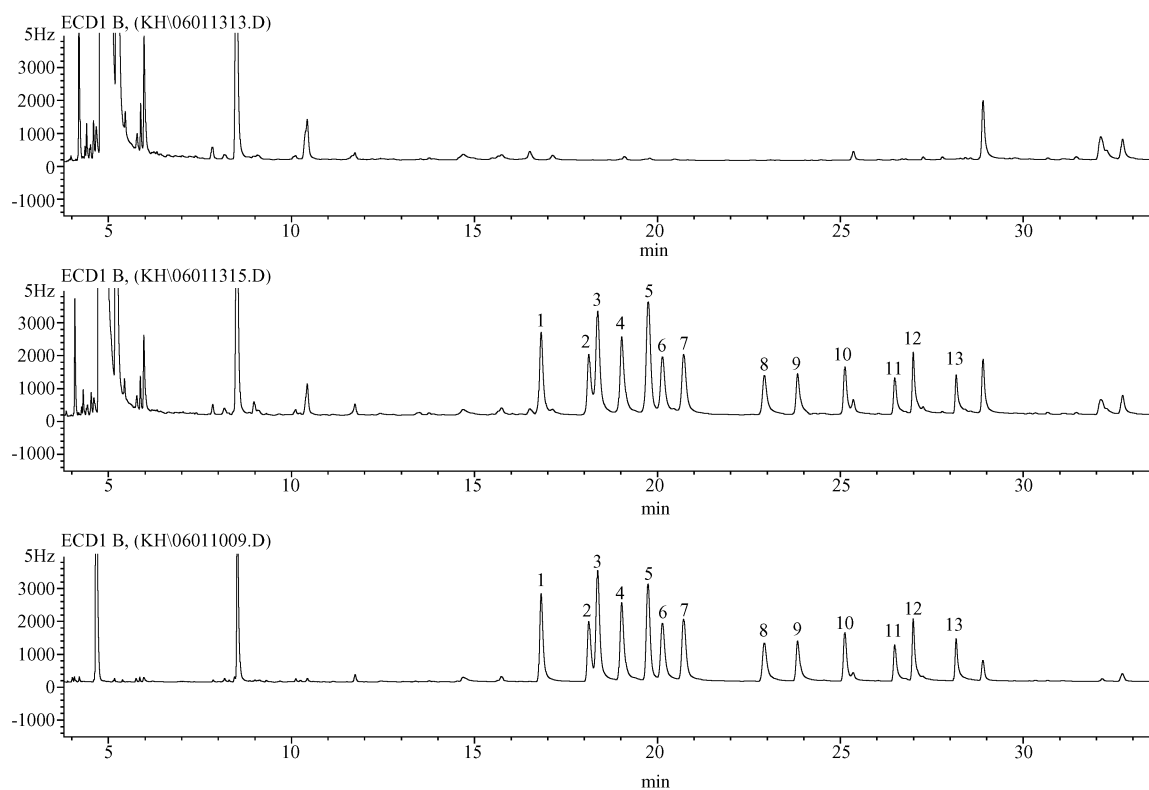
文献报道使用甲苯-正己烷或二氯甲烷-正己烷做为流动相洗脱体系,考虑到ECD检测器要避免使用含有卤化物的溶剂,避免达到电子饱和,因此选

择了甲苯-正己烷作为流动相。

作者使用1g商品化硅胶柱,发现净化效果与Lee等报道使用5g硅胶自填柱子净化效果相似。柱层析是在SPE商品柱出现以前广泛使用的净化手段。至今,许多实验室仍然在使用,柱层析使用的填料的种类和量可以根据需要自行组合选择,熟练的分析者可以得到好的效果,但是实验室之间往往差异较大。本试验选择商品化小柱进行净化,减少了有害试剂的用量以及人为因素造成的试验误差。

3.5 气相分离条件选择

苯氧羧酸类除草剂的最大残留限量(MRLs,见表3),日本要求2,4,5-涕不得检出,液相色谱条件下,由于该类除草剂的最大紫外吸收在190~220 nm之间,受溶剂和杂质干扰很大,而且液相方法的检测灵敏度达不到要求,故采用与PFBBr酯化后生成在ECD上响应值很高的PFB酯再进行检测。该类除草剂结构很相似,极性也相似,因此在试验中采用慢速升温,使13种PFB酯在色谱柱上达到较好的分离,经过与阴性试样空白图对照(见图3),在该分离条件下,可以避免杂质干扰。



1:对氯苯氧丙酸(4- CPP),2:2甲4氯苯氧丙酸(MCPP),3:对氯苯氧乙酸(4- CPA),4:苯氧丁酸(4- BP),5:麦草畏(Dicamba),6:2甲4氯苯氧乙酸(MCPA),7:2,4滴苯氧丙酸(2,4- DP),8:2,4-滴(2,4- D),9:3,4滴(3,4- D),10:2,4,5-涕苯氧丙酸(2,4,5- TP),11:2,4,5-涕(2,4,5- T),12:2甲4氯苯氧丁酸(MCPB),13:2,4-滴苯氧丁酸(2,4- DB)

图3 标准品、大豆空白与样品添加
(添加水平 0.02 mg/kg) 图谱对照

大豆异黄酮对不同发育期雌性大鼠生殖系统毒性作用的研究

张晓鹏 李 丽 张文众 王 伟 刘兆平

(中国疾病预防控制中心营养与食品安全所,北京 100050)

摘 要:为研究不同发育期雌性大鼠暴露于大豆异黄酮(soy isoflavones,SIF)对生殖系统的影响,并确定敏感期及有害作用剂量,在孕鼠妊娠第12~18天灌胃给予SIF(胎儿期暴露),母鼠分别在仔鼠出生后第5~10天和第15~20天灌胃给予SIF(新生儿期暴露和婴儿期暴露),仔鼠在出生后第25~30天灌胃给予SIF(青春前期暴露)。SIF的剂量分别为0(对照)、10、50、100、150、200 mg/kg BW。观察雌性仔鼠生殖系统发育指标的近期和远期(出生后70 d)改变。对近期的影响:(1)胎儿期暴露:100、150、200 mg/kg BW SIF组肛殖距(anogenital distance,AGD)显著增大,200 mg/kg BW SIF组阴门开张时间(Vaginal opening,VO)提前,150、200 mg/kg BW SIF组出生后第14天的卵巢/体重比显著增加;(2)新生儿期暴露:150、200 mg/kg BW SIF组出生后第11天的子宫/体重比和卵巢/体重比显著增加,200 mg/kg BW SIF组动情周期延长;(3)婴儿期和青春前期暴露于SIF对生殖系统发育各指标无明显影响。对远期的影响:胎儿期、新生儿期、婴儿期和青春前期暴露于SIF对出生后70天的各指标亦无明显影响。150 mg/kg BW SIF可对仔代雌性大鼠表现出明显的不良作用,胎儿期和新生儿期是大豆异黄酮生殖毒性的两个敏感期。

关键词:豆科;异黄酮类;大鼠,SPRAGUE-DAWLEY; 毒性试验

参考文献

- [1] 刘长令. 世界农药大全 除草剂卷[M]. 北京:化学工业出版社,2002. 45-57.
- [2] Tibor Cserhati, Esther Forgacs. Review: phenoxyacetic acids separation and quantitative determination [J]. J Chromatogr B, 1998, 717:157-178.
- [3] SN 0661—1997. 粮谷中2,4,5-T的检测[S].
- [4] SN 0687—1997. 粮谷油籽中禾草灵的检测[S].
- [5] SN/T 1392—2004. 肉和肉制品中MCPA、MCPB的检测[S].
- [6] SN 0195—1993. 肉和肉制品中2,4-滴的检测[S].
- [7] J Patsias, E N Papadakis, Papadopoulou-Mourkidou E. Analysis of phenoxyalkanoic acid herbicides and their phenolic conversion products in soil by microwave assisted solvent extraction and subsequent analysis of extracts by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography [J]. J Chromatogr A, 2002, 959:153-161.
- [8] Noboru Motohashi, Hideo Nagashima, Cyril Parkanyi, et al. Official multiresidue methods of pesticide analysis in vegetables, fruits and soil [J]. J Chromatogr A, 1996, 755: 333-346.
- [9] Satoru Nemoto, Steven J Lehotay. Analysis of multiple herbicides in soybeans using pressurized liquid extraction and capillary electrophoresis [J]. J Agric Food Chem, 1998, 46: 2190.
- [10] 卫锋,董振霖,于玲. 气相色谱-质谱法检测粮谷中酸性除草剂[J]. 分析测试学报,2005,24:304-308.
- [11] Hing-Biu Lee, Thomas E Peart, John M Carron, et al. Chemical derivation analysis of pesticides residues. Part . an improved method for the determination and confirmation of acidic herbicides in water [J]. J Assoc Off Anal Chem, 1991, 74 (3):835-842.
- [12] CLG/CBX1. 01. United States Department of Agriculture Food Safety and Inspection Service Office of Public Health and Science Sop [Z].
- [13] Marvin L Hoppep, Bernadette McMahon, Kenneth R, et al. Analysis of fatty and nonfat foods for chlorophenoxy alkyl acids and pentachlorophenol [J]. AOAC, 1992, 75 (4):707-713.
- [14] Tadeo J L, Sanchez-Brunete C, Perez R A, et al. Analysis of herbicide residues in cereals, fruits and vegetables [J]. J Chromatogr A, 2000, 882:175-191.
- [15] 林维宣. 各国食品中农药残留兽药残留限量规定 [M]. 第2版,大连:大连海事大学出版社,2002. 28-209.

[收稿日期:2006-09-13]

中图分类号:R15;O657.71;TQ450.263;TQ457 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2006)06-0503-06

基金项目:国家自然科学基金项目(30400350)

作者简介:张晓鹏 女 助理研究员

