

多残留检测的前处理技术及检测方法比较

杨丽^{1,2}, 叶尔买克¹, 王震², 储晓刚^{2*}, 张金龙^{1,2}, 宁海龙¹

(1. 阿拉山口出入境检验检疫局技术中心, 新疆阿拉山口 833418; 2. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100123)

摘要 当前人们对于食品的安全越来越关注, 农药残留和兽药残留是目前重要的食品安全问题, 对食品中农药残留和兽药残留进行快速检测对人们健康有着重要的意义, 而对食品基质中多种兽药残留和农药残留进行检测依赖于有效的前处理方法和精密的分析仪器。分析了农药残留和兽药残留分析检测的研究背景和现状, 并对国内外不同食品基质中农药残留和兽药残留的前处理方法及检测方法进行了比较, 为食品中农、兽药残留监控提供参考。

关键词 多残留; 前处理技术; 分析检测方法

中图分类号 TS207 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)29-0081-03

Comparison Research on Pre-treatment Technologies and Detection Methods of Multi-residue Analysis

YANG Li^{1,2}, YEER Mai-ke¹, WANG Zhen², CHU Xiao-gang^{2*} et al (1. Technology Center of Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau in Alashankou, Alashankou, Xinjiang 833418; 2. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100123)

Abstract Since people pay more and more attention to food safety, pesticide residues and veterinary drug residues in food safety become an important issue, and the rapid detection of pesticide residues and veterinary drug residues in food has an important significance on people's health. While testing veterinary drug residues and pesticide residues in complex food matrix mainly depends on effective pretreatment methods and sophisticated analytical instruments. In this research, we summarized the research background and status of pesticide residues and veterinary drug residue, and reviewed the research progress in China and other countries on pretreatment technologies and analytical instruments in different food matrices, aiming at providing a reference for the residues monitoring in food.

Key words Multi-residue; Pretreatment methods; Analysis and inspection methods

我国是一个农业、畜牧业大国, 随着人们生活需求水平的提高, 动物源性食品和植物源性食品日益增加。动物源性食品是指全部可食用的动物组织以及蛋和奶, 包括肉类及其制品(含动物脏器)、水生动物产品等。植物源性食品包括粮食及其各种粮食加工制品(如面粉、淀粉等)、蔬菜及其制品、油籽油料类及其制品、中药材、干果和坚果类(如核桃、各种瓜子等)、转基因食品、植物油(如花生油、大豆油等)、茶叶、可可咖啡原料类、麦芽、啤酒花、水果制品、调味料(如胡椒、胡椒粉, 大、小茴香等)、酱腌制品、烟草制品类及辐照食品。

随着农业生产和科学技术的快速发展, 植物源食品的病虫草害日益增多, 对动物源食品的品质要求也在提升, 农、兽药用量增大, 品种增加, 农药和兽药已成为农业、畜牧业中不可或缺的角色, 但农、兽药的长期使用和滥用, 使得其通过食物链作用在人体累积, 容易致畸、致癌、致突变, 还会对生态环境造成严重的污染与危害^[1]。因此, 建立快速、可靠的多残留检测技术, 对改善环境污染, 保证人类健康有着重要的意义。近年来, 农、兽药的残留检测已成为当今社会的一大热点问题。在食品安全领域, 我国对蔬果、茶叶等植物源性食品和鸡蛋、牛奶等动物源性食品关于农、兽药残留的检测已经开展。但食品种类繁多复杂, 农、兽药品种的不断增长给不同基质农、兽药残留检测, 尤其是快速、高效测定不同类型多残留带来难题。

目前, 国内外样品前处理技术有超临界流体萃取(SFE)、液液萃取(LLE)、液液分散微萃取(DLLME)、加速溶剂萃取等基于溶剂分配原理的前处理^[2-3]; 固相萃取(SPE)、

搅拌棒吸附萃取(SPSE)、固相微萃取(SPME)、基质固相分散法(QuEChERS)等基于吸附原理的固相前处理; 还包括基于分子大小的凝胶渗透色谱(GPC)^[3]。分析检测以气相色谱-三重四级杆串联质谱法和液相色谱-三重四级杆串联质谱法为主, 气相色谱(GC)、气相色谱-串联质谱(GC-MS)、液相色谱分析(HPLC)、高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)法及其他仪器分析法为辅^[4-6]。

笔者针对国内外现有的农、兽残的多残留检测技术, 通过对不同基质的样品前处理方法、主要检测方法进行比较分析, 进而得出更有针对性的多残留检测方法, 为农、兽药残留检测及食品质量控制提供科学依据和技术支持。

1 前处理方法比较研究

前处理不仅要最大限度地提取待测目标物, 还需要最大程度地减小杂质的存在, 从而降低基质干扰, 降低检测限^[7]。不同基质, 前处理方式也存在一定的差异。复杂的样品基质可能含有大量的叶绿素、甾醇、油脂及其他成分, 这些都可能影响测定的结果^[8]。

1.1 液相前处理技术 该技术具有很高的选择性和萃取容量, 多用于定性分析与半定量分析^[8], 以超临界流体萃取和加速溶剂萃取为主要手段。

1.1.1 超临界流体萃取特性分析 超临界流体萃取技术(SFE)在食品农、兽药残留分析领域得到广泛应用。由于二氧化碳具有临界常数低、毒性低、无污染且廉价的特点, 可作为超临界流体萃取技术的溶剂^[9]。但在低温高压环境下, 提取目标农药化合物时, 二氧化碳易将基质中的脂溶性物质大量带出, 在提取后需进行净化。若净化效果不佳, 共提物对目标物质产生干扰, 不能用气相色谱分离。因此经超临界流体萃取的提取物常用液相色谱和毛细管电泳(CE)分析。试

作者简介 杨丽(1988-), 女, 山西五台人, 助理工程师, 硕士, 从事食品检测研究。* 通讯作者, 研究员, 从事食品安全检测技术研究。

收稿日期 2016-08-10

验中加入二氯甲烷、丙酮或甲醇作为有机修饰剂,以提高二氧化碳对目标分析物的提取率^[9-10]。与传统的基于溶剂分配原理的方法相比,超临界流体萃取的提取率更高,使用溶剂较少且成本低,但设备价格高、占地面积大、维护成本高。

1.1.2 加速溶剂萃取特性分析。加速溶剂萃取(ASE)是通过改变萃取条件来提高萃取效率和加快萃取速率的萃取方法,改变萃取条件通常是指提高萃取的温度和压力,所采用的压力(10.3~20.6 MPa)和温度(较常压的沸点高50~100℃)与超临界流体萃取技术相近^[8]。在高压高温下的溶剂仍保持液态,整个处理过程均在密闭环境中进行,高温与高压加速了溶质的扩散速率,并增加了物质的溶解度,不仅提高了萃取效率,而且减少了有机溶剂用量^[11-12]。与其他方法相比,加速溶剂萃取法具有环保、提取快速、高效、自动化程度高、选择性高、操作安全等特点^[12]。

1.2 固相前处理技术 该技术适用于农药处于液体环境的样品,以搅拌棒吸附萃取、分散固相萃取和固相微萃取为主。对于固体与半固体基质则需要预先在有机溶液中浸提^[12-13]。因此在使用固相前处理技术处理固体及半固体基质时,需以液相前处理技术为辅,才能获得最佳的提取效果。

1.2.1 搅拌棒吸附萃取特性分析。搅拌棒吸附萃取(SBSE)是在固相微萃取技术(SPME)的基础上发展的新型样品前处理技术,避免了固相微萃取中搅拌子搅拌的竞争吸附^[13]。因萃取材料用量多,SBSE比SPME的检出限低,操作步骤简单。目前,我国SBSE仅应用在食品中挥发性物质风味成分与环境持久性污染物的检测^[14]。

1.2.2 QuEChERS方法特性分析。QuEChERS技术是近年来国际上最新发展起来的一种多种类和多种残留分析前处理技术,2003年由美国化学家Steven J·Lehotay和德国的Michelangelo Anastassiadas提出,该法将提取、分离和净化等多个步骤融为一步,采用内标法校正,具有分析时间短、溶剂使用量少、操作简便、精密度高、稳定性好、回收率高、价格低廉、污染小等特点,且适用性广,对于不同食品,如果蔬菜、植物、谷物、肉类等,QuEChERS技术均有一定报道^[15]。

1.2.2.1 样品预处理分析。在样品制备阶段,动物源性食品和植物源性食品均取其可食用部分,搅碎混匀,-20℃低温密封保存,待测。

在样品称量阶段,一般由样品含水量和密度决定称量样品的质量,如新鲜蔬菜、水果一般称样10g左右,谷物等干样称样5g左右,发酵产品、香料等称样2g左右^[4]。干样品要加入一定量的水,待提取。

1.2.2.2 提取、盐析、净化、浓缩方法分析。在提取过程,使用的溶剂有乙腈、甲醇、乙酸乙酯、丙酮、环己烷、正己烷等。溶剂的提取遵循“相似相溶”原理,即极性弱的农药(如有机氯等)用弱极性的溶剂(如正己烷)提取;而极性强的农药(如有机磷)用较强极性的溶剂(如丙酮、乙腈等)提取^[5]。提取步骤所使用的溶剂一般为乙腈(对于强极性农药的提取也可以使用甲醇作为提取溶剂),当测定的目标农药中含有极性碱敏感化合物时,通常使用酸化乙腈(或甲醇),即在乙

腈(或甲醇)中加入1%甲酸,使提取溶剂pH小于5,以提高碱敏感农药的稳定性。酸化过程也可在净化步骤之后进行,即在净化液中加入少量含有5%(体积分数)甲酸的乙腈溶液,可以起到保护碱敏感农药、提高回收率的作用^[5-6]。对于含糖量、脂肪和蜡质较多的样品,在提取过程中可加入适量的正己烷,提高农药的回收率^[6]。

样品经过提取后,提取液中仍然存在大量共萃物,需添加适量的缓冲盐来调节提取液,减少待测农药的损失^[6],常用的缓冲盐主要参照PN-EN15662推荐的种类和数量。需要注意的是,无水硫酸镁遇水会产生大量的热,不利于待测农残的测定,应确保乙腈在无水硫酸镁之前加入^[6,16]。

常用的提取方式有3种:超声波、涡旋、摇床振荡。对于含糖类较高的基质,均质提取会使得样品发生乳化,不利于农残检测,故应采用超声提取的方式^[16]。

净化过程中,复杂样品基质需加入吸附剂将干扰基质去除,常用的吸附剂有N-丙基乙二胺(PSA)、C₁₈、石墨化炭黑(GCB)。其中PSA可以有效地去除脂肪酸、有机酸和一些极性色素和糖类,属于正相萃取柱^[17];C₁₈具有疏水作用,主要用于反相萃取,对于非极性组分有吸附作用,如抗菌素、药物、碳水化合物、类固醇、水溶性维生素等^[17-19];对于含叶绿素等色素含量较高的蔬菜、水果等样品,为避免色素成分对目标农药的干扰,净化过程中通常会加入石墨化炭黑(GCB)^[18]。在样品净化之后,常用氮吹或旋转蒸发法对样品进行浓缩。

1.2.3 固相微萃取(SPME)。SPME是利用物质在溶剂与萃取涂层之间的分配比不同来进行分离,将萃取纤维暴露于顶空或样品中进行萃取。萃取头的涂层是固相微萃取装置的核心部分,涂层的性质决定了分析方法的检出限与应用范围,可通过化学手段对涂层纤维材料进行改性,从而增加涂层的分子识别能力,以及提高萃取过程的选择性。常用的固相微萃取涂层材料有聚二甲基硅氧烷(PDMS)、二乙烯基苯(DVB)、碳分子筛(CMS)、聚乙二醇(PPEG)和聚丙烯酸酯(PA)^[1]。固相微萃取技术可快速、灵敏地提取挥发性农药,且固相微萃取/气相色谱技术所采用衬管的内径更细(约为0.75 mm),可减少热敏性物质在进样口处的分解,获得更加稳定的载气流量,因此气相色谱图峰形尖锐、分离度好。

2 检测方法比较研究

在多残留分析检测中,根据基质中农、兽残的种类来选择分析测试所用的仪器。目前,分析测试手段主要是气相色谱法、气相色谱-质谱联用法、液相色谱法及液相色谱-质谱联用法,其中,又以GC-MS/MS和UPLC-MS/MS为主。

2.1 气相色谱法和气质联用法在多残留检测中的应用分析 在多残留检测中,气相色谱法和气质联用法一般适用于分析非极性、半极性及挥发性和半挥发性的组分。目前,主要用于抗生素、有机磷、多环芳烃类药物残留检测^[18]。

气相色谱方法有许多高灵敏、通用性或专一性强的检测器供选用,如氢火焰离子化检测器(FID)、火焰光度检测器

(FPD)、电子捕获检测器(ECD)、氮磷检测器(NPD)、热导检测器(TCD)等。对于含P、S的物质,可选择火焰光度检测器,该检测器对这类化合物具有较高的灵敏度和选择性^[18];氮磷检测器则对含N、P的化合物表现出极高的选择性和灵敏度,比如甲胺磷和百草枯等农药^[18-19];电子捕获检测器也是农药残留检测中常用的一种检测器,一些含有电负性较大的基团的化合物可选择该类检测器,目标化合物的电负性越强,该类检测器表现出来的灵敏度就越高,如对一些有机氯类农药可选用电子捕获检测器^[19]。

串联质谱的检测采用选择离子监测模式或单离子监测模式,能更好地排除基质干扰,提高分析的选择性和检测灵敏度,而且适用范围远大于气相色谱法,在多残留检测中应用更广。

2.2 液相色谱法和液质联用法在多残留检测中的应用分析 在多残留检测中,主要有高效液相色谱(HPLC)、超高效液相色谱(UPLC)、高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)、超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)等方式,它是液体作流动相的一种色谱法,具备速度快、效率高、灵敏度高、操作自动化的特点^[19]。在农、兽药残留检测领域主要使用的检测器有荧光检测器、二极管阵列检测器和紫外检

测器。紫外检测器的优点是灵敏度较高,流量和温度的变化影响小,是梯度淋洗的一种比较理想的检测器,但是只能检测对紫外光有吸收的药物残留^[20-22]。荧光检测器属于选择性检测器,其灵敏度在目前常用的HPLC检测器中是最高的,它适用于能激发荧光的化合物^[21-22]。

串联质谱的检测采用多反应监测模式,检出限低,重现性好,可提高分析的选择性和检测灵敏度,能更好地排除基质干扰,适用于多残留检测领域。

2.3 不同分析方法在多残留检测中的比较 在多残留快速检测领域,气相/气质联用法、液相/液质联用法是分析检测的主要方法,在许多方面均有报道。如占绣萍等^[23]利用超高效液相色谱-质谱联用法测定蔬菜中多杀霉素等农药残留;孟晓萌等^[24]利用气相色谱-质谱联用法测定干制红枣中17种农药残留;肖彦春等^[25]利用DB-17石英毛细管色谱柱、FPD检测器,采用气相色谱法对蔬菜中有机磷农药进行多残留分析,线性相关系数在0.992 0~1.000 0,最低检出限为0.005~0.010 mg/kg,分析时间短,分离效果好,准确度及精密度较高。查阅大量文献发现,这2类检测方法在多残留检测领域均有其实用性,常用检测方法的比较分析见表1。

表1 气相/气质联用法与液相/液质联用法比较研究

Table 1 Comparison between the gas chromatography/mass spectrometry and the liquid phase/liquid-mass chromatography

分析检测方法 Analysis and inspection method	仪器类型 Instrument type	分析温度 Analyzed temperature	化合物类型 Compound types	前处理方式 Pretreatment method	代表性农药 Representative pesticide	分离效率 Separation efficiency	定容溶剂 Solvent for metered volume	残留农、兽药数量 Quantity of residual pesticide and veterinary drug	灵活性 Flexibility	监测模式 Inspective mode
气相/气质联用法 Gas chromatography/ mass spectrometry	GC、GC-MS、 GC-MS/MS	高柱温	非极性或 中性、易挥 发、热稳定 性化合物	相对复杂, 基质干扰大	有机磷、有 机氯、多环 芳烃等	相对较低	丙酮、环己 烷等	相对较窄	较低	SRM/SIM
液相/液质联用法 Liquid phase/liquid- mass chromatography	HPLC、UPLC、 HPLC/UPLC- MS、HPLC/UP- LC-MS/MS	室温	强极性、难 挥发、热不 稳定性化合 物	相对简单, 基质干扰小	氨基甲酸 酯和拟除 虫菊酯类 农药等	通过流动 相的优化 达到高的 分离效率	乙腈等	范围广,高通 量检测	高	MRM

3 结语与展望

目前,用于食品中多残留检测的前处理方式均有其优点与局限性。以超临界流体萃取和加速溶剂萃取为代表的液相萃取技术的设备价格昂贵、维护费用高,且在分析中对于目标化合物的选择性差,且仪器使用前后均需进行清洗维护,操作耗时繁琐。

在固相萃取技术中,搅拌棒固相萃取不适用于多种农残的同时检测,固相萃取柱价格高,不能重复利用,耗费的时间较长。固相微萃取试验结果的重现性不稳定,优化萃取温度、时间、溶液离子强度和搅拌速度的步骤繁琐,而且一种固相微萃取头适用的农药种类较少,商品化的萃取材料较少,不能满足多种农药残留同时分析的要求。凝胶渗透色谱仪价格高,在处理成分复杂的基质,尤其是含脂类较高的基质时,不能一次除去对目标物造成干扰的共提杂质,需要进一步净化,此外,凝胶填料的载荷量也需提高。QuEChERS在处理含糖、蛋白质、脂类、色素等大分子基质杂质时,分散萃取剂种类及用量、缓冲盐、振荡提取以及吸附剂的种类和数

量也各有不同,目前,虽有QuEChERS试剂盒来代替传统的提取方法,但是农、兽药种类和基质类型繁多,为了提升提取效率,QuEChERS试剂盒还需完善与提高。

在多残留检测分析仪器领域,以GC、GC-MS、GC-MS/MS、HPLC/UPLC、HPLC/UPLC、HPLC/UPLC-MS、HPLC/UP-LC-MS/MS法为主,还有一些新型检测技术,如高分辨质谱法检测多残留。目前,逐渐由传统的气相色谱法、液相色谱法向气相色谱-串联质谱、液相色谱-串联质谱方向发展,气相色谱-质谱法主要用于非极性或中性、易挥发、热稳定性的农药检测,如有机磷、有机氯、多环芳烃等^[26];而液相色谱-质谱法范围更广,可实现强极性、难挥发、热不稳定性农药的高通量检测,如氨基甲酸酯和拟除虫菊酯类农药等^[26],还可以在室温下利用流动相的各项优化来提高多种农药的分离效率^[27]。另外,随着液相色谱与质谱技术的不断改进与发展,如超高效色谱-三重四级杆串联质谱法的开发利用,使得分离效果与效率大大提升。

(下转第86页)

下降,导致产品检测不合格。浸润过程中药材长时间浸泡于水中(一般10 h左右),使其水溶性成分从药材中浸出,水显红棕色,从而造成以丹酚酸B为代表的水溶性有效成分含量的降低。有文献报道,丹参加工过程中长时间水处理会造成水溶性成分的大量流失^[10-11],印证了该试验的结果。同时大量用水导致药材含水量上升,切制后2次晾晒时间延长,受光照以及高温影响,对光照条件敏感的丹参酮II_A以及对温度敏感的丹酚酸B含量进一步下降。该方法加工的丹参饮片有效成分大量流失,外观质量不稳定,且易霉变,切制后损耗大,后续干燥能耗高,不符合中药现代化发展的要求。

水蒸气闷润技术可以快速软化药材,真正做到“药透水尽”,且操作自动化,生产效率高。药材含水率低,水分易控制,有效避免了以丹酚酸B为代表的丹参水溶性有效成分的经水流失。同时,由于含水量低,缩短饮片切制后晾晒时间,使光照对丹参酮II_A的含量造成的损失大幅减少。与常规浸润的药材相比,水蒸气闷润软化后的药材切制饮片片形美观、平整、光滑、无裂痕,有效成分损失少。因此,采用水蒸气闷润软化药材,改善了饮片质量,提高了饮片的有效成分含量;同时,缩短了丹参产地加工时间,降低了能耗,提高了生产效率,是一项值得推广的中药材产地加工技术。

以丹参酮II_A、丹酚酸B的含量为成分指标,以表皮颜

色、切面平整度、片形美观度、成片率等外观特征为品相指标,结合药材产地加工一体化、药效损失、节约生产成本及能耗、加快饮片上市时间等诸多因素考虑,丹参饮片水蒸气闷润工艺具有良好的规模化、产业化前景。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010:70-71.
- [2] LIU Y L, LIU G T. Inhibition of human low-density lipoprotein oxidation by salvianolic acid-A[J]. Acta Pharm Sin,2002,37(2):81-85.
- [3] 苗明三,李振国. 现代实用中药质量控制技术[M]. 北京:人民卫生出版社,2000:247-257.
- [4] 倪力军,郇科芳,张立国. 加热方式对丹酚酸提取物质量的影响[J]. 中药新药与临床药理,2006,17(1):55-57.
- [5] 邓寒霜,李筱玲. 丹参根中丹参酮II_A及丹参素分布规律研究[J]. 商洛师范专科学校学报,2005,19(4):45-47.
- [6] 赵志刚,邵舒蕊,侯俊玲,等. 不同产地加工方法对山东丹参药材质量的影响[J]. 中国中药杂志,2014,39(8):1396-1400.
- [7] 农训学. 丹参栽培与加工技术[J]. 现代农业科学,2004(4):42-45.
- [8] 段金殿,宿树兰,吕洁丽,等. 药材产地加工传统经验与现代科学认识[J]. 中国中药杂志,2009,34(24):3151-3157.
- [9] 曲桂武,解飞霞,岳喜典,等. 丹酚酸B和丹参酮II_A在丹参根中的分布[J]. 中药信息与研究,2007,7(1):11-13.
- [10] 吕文海,谭鹏,宋磊,等. 山东临沂不同加工方法丹参片中原儿茶鞣含量测定[J]. 中国中药杂志,2006,31(21):1825-1826.
- [11] 吕文海,王姣,张力中,等. 山东丹参饮片产地加工方法与质量分析[J]. 中成药,2004,26(8):637-641.
- [12] 贾玮,傅晓刚,凌云,等. 粮油作物及茶叶中农药多残留检测的前处理技术进展[J]. 分析测试学报,2014,33(6):732-738.
- [13] 孙晓曼. 新型微萃取技术应用于农药残留的分析检测[D]. 武汉:华中师范大学,2012.
- [14] 庄乾浩. 蔬菜中有机磷农药残留检测样品前处理方法研究[D]. 烟台:烟台大学,2014.
- [15] 王洁莲,阎会平. 气相色谱法同时检测苹果中的6种农药残留的分析[J]. 食品研究与开发,2015,36(19):155-157.
- [16] 王素琴,于福利,雷琪,等. 芦笋中12种有机磷农药的气相色谱多残留检测[J]. 农药科学与管理,2013,34(1):28-30.
- [17] 蒋治国,王博超,殷雪琰,等. 在线凝胶渗透色谱/气相色谱-串联质谱法测定蔬菜中49种农药残留组分[J]. 安徽农学通报,2014,42(22):129-134.
- [18] 王慧卿,于劲松,徐斐,等. 食品农药残留检测中样品前处理技术研究进展[J]. 广东农业科学,2013,40(8):111-114.
- [19] 赵鹏跃. 基于多壁碳纳米管的农药多残留前处理方法的开发与应用[D]. 北京:中国农业大学,2015.
- [20] 赵丹,尹洁. 超临界流体萃取技术及其应用简介[J]. 安徽农业科学,2014,42(15):4772-4780.
- [21] 李君君,李力军,徐惠诚,等. 动物源性食品中农药多残留检测前处理技术研究进展[J]. 中国食品卫生杂志,2012,24(4):403-406.
- [22] 黎小鹏,刘红梅. 水果和蔬菜中农药残留检测前处理技术研究进展[J]. 仲恺农业工程学院学报,2013,26(4):65-70.
- [23] 傅杭英. 茶叶农药残留快速检测样品前处理技术研究[D]. 福州:福建农林大学,2013.
- [24] 锡建中,宋娇,王庚南,等. 农兽药残留检测中样品前处理技术的研究进展[J]. 黑龙江畜牧兽医,2015(1):53-55.
- [25] 马智玲,魏长宾,刘新艳,等. 分散液液微萃取技术及其在食品安全分析中的应用[J]. 热带作物学报,2015,36(2):432-440.
- [26] 杨金易,张燕,曾道平,等. 基于QuEChERS前处理技术的水产品中喹诺酮类药物多残留ELISA检测方法的建立[J]. 食品工业科技,2015,36(1):292-298.
- [27] 张帆,付善良,施雅梅,等. 在线凝胶渗透色谱/气相色谱-质谱联用法测定水果中11种苯氧羧酸类农药[J]. 分析测试学报,2013,32(1):79-83.
- [28] 吕晓玲. QuEChERS方法在农药多残留检测中的应用研究[D]. 北京:中国农业科学院,2010.
- [29] 黄霞. QuEChERS-GC/MS快速检测柑橘农药多残留的方法研究[D]. 重庆:西南大学,2011.
- [30] 张前龙,赵忠侠,曹云,等. 凝胶渗透色谱净化-气相色谱法测定果蔬中36种有机磷农药残留[J]. 中国卫生检验杂志,2012(11):2534-2538.
- [31] 吴丽华. 气相色谱法快速检测小麦中多种农药残留[J]. 食品与机械,2013,29(4):71-75,193.
- [32] 朱志谦. 用于同时测定动物源性食品中磺胺类和氟喹诺酮类药物残留的QuEChERS-UPLC-MS/MS方法建立[D]. 南京:南京农业大学,2013.
- [33] 高青珍. QuEChERS-色谱法快速测定蔬菜水果中的农药多残留[D]. 北京:中国农业科学院,2014.
- [34] 占绣萍,陈建波,马琳,等. 超高效液相色谱-质谱联用法测定蔬菜中多杀霉素等4种农药残留[J]. 分析测试学报,2016,35(4):476-481.
- [35] 孟晓萌,朱凤涛,闫新焕,等. 超声萃取-气相色谱-质谱联用法检测干制红枣中17种农药残留[J]. 食品科技,2015(11):282-287.
- [36] 肖彦春,雷恩春,关秀杰,等. GC-FPD法测定蔬菜中12种有机磷农药残留[J]. 辽宁农业职业技术学院学报,2016,18(1):1-3.
- [37] 王明星. 葱蒜类蔬菜中农药多残留分析方法研究[D]. 合肥:安徽农业大学,2013.
- [38] 颜鸿飞,张帆,陈练,等. 在线凝胶渗透色谱-三重四级杆气质联用法同时测定橄榄油中72种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报,2016,7(1):166-176.

(上接第83页)

随着人们对食品安全问题的关注与农业进出口贸易的增长,农药残留监控的法规也日益严格。因此,研究低耗高效、高通量筛查和多残留检测已成为农药监测技术的发展趋势。

参考文献