

牛奶中农药残留前处理研究进展

刘慧玲*

(河北出入境检验检疫局, 石家庄 050051)

摘要: 由于牛奶在食物营养链中又处于较高级, 所以其含有的农药残留量相对较高。随着人们对食品安全重视程度的提升, 牛奶中含有的各种有害物质残留的检测方法受到了消费者的极大关注。牛奶中农药残留检测是一项关系食品安全的重要问题, 而样品前处理是检测的关键步骤。本文综述了近年来牛奶中农药残留的提取、净化的前处理方法, 对液液萃取, 固相萃取, 固相微萃取, 基质分散固相萃取, 凝胶渗透色谱, 浊点萃取, QuEChERS 等方法进行了详细阐述。文章综述了牛奶中农药残留前处理检测方法进展, 旨在为进一步开展牛奶农药残留检测提供参考。

关键词: 牛奶; 农药; 残留; 检测

Research progress of overview on sample pretreatment of pesticides residue in milk

LIU Hui-Ling*

(Hebei Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Shijiazhuang 050051, China)

ABSTRACT: The level of pesticide residues in milk is relatively quite high as milk is close to the top of food chain. So the harmful substance in milk had attracted much attention of consumer. With the increase of public attention to food safety, detection of pesticide and veterinary drug residues in milk has become a hot topic of food safety in today's China. Meanwhile, sample preparation is a very critical step in the determination process and it determines the analysis accuracy and precision. This article makes a brief summary of liquid-liquid extraction, solid phase extraction, solid phase microextraction, matrix solid-phase dispersion extraction, Gel Permeation Chromatography, cloud point extraction, and QuEChERS. This article reviewed the new research progress of sample preparation of pesticide residues in milk, aimed to supply some reference to the further research in this area.

KEY WORDS: milk; pesticide; residues; determination

1 引言

牛奶中含有蛋白质、脂肪、磷脂、乳糖、钙、磷、维生素 A、维生素 B 等营养成分, 每一百克牛奶中含有 54.00 kCal 热量、3.00 g 蛋白质、3.20 g 脂肪、24.00

ug 维生素 A 等, 牛奶中含有丰富的活性钙, 磷含量也较多, 每一百克牛奶中含钙 120 毫克, 磷 98 毫克, 由于钙磷比例非常适当, 食用后非常利于钙的吸收, 因此, 牛奶是人体钙的最佳来源。此外, 牛奶中某些成份还能抑制肝脏制造胆固醇的数量, 使得牛奶还

*通讯作者: 刘慧玲, 硕士, 主要研究方向为食品安全。E-mail: lingling85@aliyun.com

*Corresponding author: LIU Hui-Ling, Master, Institute of Food Safety, Technical Center of He Bei Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, No.318, Heping Road, Shijiazhuang 050051, China. E-mail: lingling85@aliyun.com

有降低胆固醇的作用。因此, 营养丰富的牛奶备受人们的青睐。

如今我国乳制品市场面临着前所未有的处境, 三聚氰胺事件之后国内外又频频曝光了其它乳产品安全事件, 让人们对于乳产品的安全极为关注。长期以来人们极为重视牛乳中兽药残留问题, 尤其关注抗生素问题^[1-4]。如今牛奶中农药的残留也备受各国的重视, 国内外毒理学专家研究证明, 牛奶中农药残留污染对人体健康存在微剂量、慢性细微毒性危害。控制奶产品中农药残留污染, 确保乳品安全, 日益受到关注。2001年10月, 农业部就发布实施了《无公害食品生鲜牛乳》行业标准, 新鲜牛乳的卫生指标明确了BHC、DDT、倍硫磷、马拉硫磷、甲胺磷的限量标准。GB 2763-2012《食品中农药最大残留限量》对生鲜牛乳中 α -666等18种农药都规定了限量标准。因此开发一种快速、准确、简单、费用低廉的前处理检测方法, 为发展快速、可靠、灵敏的牛奶农药残留检测方法能够提供很好的帮助。

2 牛奶中农药残留的来源、现状及其危害

2.1 牛奶中农药残留的来源

农药可以用来杀灭昆虫、真菌和其他危害作物生长的生物, 部分农药由于它们的稳定性好, 能在环境中长期存在, 并在动植物及人体中不断积累, 对人畜的生命安全产生危害^[5]。由于饲料品种多, 如玉米、麦类、稻米、高粱、豆类等, 施用的农药品种更多, 牛乳及其乳制品的产业链较长, 牛奶在生产运输加工过程中会受到各种各样的污染, 其中任何一种污染都有可能影响牛奶的安全性。

牛奶中的农药残留主要来源于: ①奶牛的喂养过程中, 动物食用了被污染水源或食用了含有农药残留的饲料, 部分农药通过食物链在动物体内蓄积^[6,7]; ②为抑制奶牛身上的真菌、细菌、线虫等及周围的苍蝇、蚊子等昆虫时, 使用的杀虫剂可能会混入牛奶中, 并且挤奶设备、用具、器皿及其他牛奶接触到的物件也均有可能导致其残留^[6,7]; ③在乳制品的生产加工过程中, 饲料种植使用的农药经迁移转化后进入生乳, 再经加工进入乳制品, 最后进入乳与乳制品中^[6,7]。

2.2 牛奶中农药残留的现状及其危害

据报道, 农药利用率一般为10%, 约90%的残留

在环境中, 造成对环境的污染。大量散失的农药挥发到空气中, 流入水体中, 沉降聚集在土壤中, 严重污染农畜渔果产品, 并通过食物链的富集作用转移到生物体, 对生物体产生危害。因此, 乳制品中的农药残留主要来源于动物食用了被污染的饲料及水源。杀虫剂、除草剂等农药在饲料种植、生产过程中经常使用。动物食用含有农药的食物, 农药会在体内聚集。同样当人体食用含有农药的食物, 并在体内蓄积超过一定浓度后便对人体健康和安全造成危害。如菊酯类农药可使神经细胞病变, 有机氯类农药可使神经端从的前膜发生病变, 损害神经元, 导致神经中枢死亡, 诱导肝脏的酶类, 是肝硬化肿大的原因之一; 长期食用受污染的食物, 是导致癌症、动脉硬化、心血管病、胎儿畸形、死胎、早夭、早衰等疾病的重要原因。绝大多数人食用有害蔬菜后并不马上表现出症状, 毒物在人体中富集, 时间长了便会酿成严重后果^[4,8]。

3 农药残留检测的研究进展

由于牛奶中存在较多的脂肪和蛋白质, 把牛奶中的农残和杂质分离出来。要对牛奶进行必要的前处理, 净化样品有效的提取目标物。近年来, 较多的文献报道了牛奶中农残的色谱检测方法, 其中应用了不同的前处理方法, 增加对目标分析物的净化效果与浓缩, 以达到检测要求。

3.1 液液萃取(LLE)

液液萃取技术是一种传统的样品前处理技术, 利用被分析组分与样品中的干扰杂质化合物在两种互不相溶(或微溶)的溶剂中溶解度或分配系数的不同, 使化合物从一种溶剂内转移到另外一种溶剂中。经过反复多次萃取, 将绝大部分的目标化合物被提取出来从而实现样品的纯化。杨红等^[9], 选择丙酮和乙腈混合溶液为提取剂, 在用溶剂提取时, 加入少许磷酸后, 使白色絮状物减少或消失, 可最大限度地除去牛奶中的部分脂肪等干扰物质。再经液液萃取, 除去水溶性杂质, 最大限度地提取待检农药多残留成分, 从而提高回收率。冷静等^[10]利用气相色谱仪对牛奶中敌百虫、甲胺磷、敌敌畏、马拉硫磷、倍硫磷五种有机磷农药残留进行了检测。利用丙酮-二氯甲烷(1:1, V:V)超声波提取, 提取液依次用二氯甲烷、乙腈液液萃取去除牛奶中的干扰物质。液液萃取具有处理量大、分离效果好、回收率高、可连续操作以及

自动控制等特点, 因此得到广泛的应用。但是液液萃取操作烦琐, 需要大量有毒有害有机溶剂作为萃取剂, 特别是含有卤素的有机溶剂, 不利于分析人员的身体健康, 对环境也会造成一定的污染。

3.2 固相萃取(SPE)

固相萃取技术由液固萃取和柱液相色谱技术相结合发展而来, 主要用于样品的分离、纯化和浓缩, 是目前常用的净化手段。固相萃取技术是利用选择性吸附与选择性洗脱的原理, 使样品混合物通过柱子后, 干扰物流出柱子, 所测目标物保留在柱中, 通过再选择合适的溶剂把保留在柱中的目标物洗脱下来, 从而达到分离、净化的目的^[11]。也可选择性吸附干扰杂质, 而让被测物质流出或同时吸附杂质和被测物质, 再使用合适的溶剂选择性洗脱被测物质^[12]。固相萃取具有不易乳化, 需要有机溶剂少, 净化效果好等优点, 因此被广泛应用。例如硅胶吸附柱与 Florisil 对亲脂性化合物有特别强的吸附作用, 因此对油性食品的净化有非常好的效果^[12]。硅胶和氧化铝对脂肪有一定的吸附作用, 适用于分析某些脂肪含量高的食品。C₁₈ 材料的硅胶上接有十八烷基, 该十八烷基官能团有较高的相覆盖率和碳含量, 对部分油脂的去除有十分显著的效果, 同时还可以除去其他一些非极性的杂质。因此这些固相萃取柱常用于牛奶或奶粉中农药残留的测定前处理中。Bordet 等^[13]选择低温提取样品, 采用 C₁₈ 及 Florisil 两柱串联净化, 同时测定牛奶中的 21 种有机氯、6 种拟除虫菊酯以及 7 种多氯联苯类农药残留; 王兆基等^[14]利用 Florisil 硅藻土净化和气相色谱(GC)的选择性检测器分析了牛奶中有机氯和有机磷农药残留; 林竹光等^[15]利用超声辅助提取 Florisil 硅藻土和中性氧化铝双净化剂同时净化及正己烷/乙酸乙酯(1/1, v/v)混合洗脱剂洗脱, 采用气相色谱-负离子化学源质谱法分析牛奶饮品和奶粉中的 19 种有机磷农药残留。其中, 18 种有机磷农药的方法检测限均小于 1.0 μg/kg。陈燕清等^[16]报道用乙酸乙酯提取, C₁₈ 固相萃取柱纯化、富集, 采用电喷雾正离子模式离子化检测牛奶中杀线威、涕灭威。结果显示方法的平均回收率: 杀线威为 92.5%~95.6%、涕灭威为 91.6%~93.4%, 检测限分别达到为 0.4 ng、0.1 ng。郑军红等^[18]用 C₁₈ 柱进行净化, 液相色谱-串联质谱法测定牛奶样品中 128 种农药残留量的方法。128 种农药在 0.14~0.62 μg/L 的添

加范围内的回收率在 60.4%~118.4% 之间; 在 0.56~2.48 μg/L 的添加范围内的平均回收率在 64.4%~118.5% 之间, 其具有较好的精密度和灵敏度高, 符合牛奶中农药残留量的日常检测痕量分析的要求。

固相萃取技术具有分离效率高、快速、使用方便、重复性好、节省经费、安全等优点, 因而在农药多残留的分离、提取、净化和浓缩方面得到了广泛应用, 但 SPE 易将共存干扰物萃取出来, 且富集倍数有限。

3.3 固相微萃取(SPME)

固相微萃取是在固相萃取技术发展起来的新型分离技术, 吸收了固相萃取优点, 摒弃了其需要柱填充物和使用溶剂洗脱解吸附的弊病, 只需选择一种具有选择吸附性涂层的吸附剂。和其他传统技术相比, 固相微萃取技术的显著优点是将萃取、浓缩 2 个步骤合并到 1 个步骤中完成。操作简单, 所需时间短, 无需溶剂, 用样量少, 选择性强, 对目标化合物有较好的选择性, 并且有较高的灵敏度, 可以用于微量、痕量分析。固相微萃取有三种基本的萃取方式, 直接萃取, 顶空萃取和膜保护萃取。朱捷等^[19]利用的是顶空固相微萃取, 使被测组分从液相中先扩散渗透到气相中, 然后被测组分再从气相转移到萃取固定相中, 用气相色谱-质谱联用测定了牛奶中 31 种有机氯和拟除虫菊酯类农药。方法的最低检测限在 0.002~0.2 μg/L 之间, 回收率在 85%~110% 之间。González-Rodríguez 等^[15]利用固相微萃取-GC-多级质谱(MS/MS)分析了牛奶中多种有机氯和有机磷农药残留。在样品前处理方法上, 采用了固相微萃取技术, 不但缩短了分析时间, 而且减少了有机溶剂使用量, 降低了化学分析对环境带来的污染。

3.4 基质分散固相萃取(MSPD)

基质分散固相萃取是美国 Barker 教授在 1989 年首次提出并给于理论解释的一种崭新的萃取技术^[11,12]。分散剂的种类有不同粒径的 Florisil 硅藻土、中性氧化铝和硅胶作为分散剂。其特点是将样品的组织匀浆、沉淀、离心、pH 调节、萃取、净化和转移等所有前处理步骤合并在一起, 既缩短了样品前处理时间, 又保证了萃取和净化效率^[21]。此方法是简单高效, 从最初应用于生物样品中微量有机物的提取, 从而发展为在生物、环境、食品样品的前处理中的广泛使用, 同时适用于各种分子结构和极性农药残留

的提取净化^[22],目前也将它运用在了牛奶的农残检测中。陈美瑜^[23]利用改进的基质固相分散法与GC-MS/MS分析方法结合应用于牛奶中13种有机磷农药残留的同时分析,优化各样品前处理参数并对样品与分散剂中性氧化铝研磨后,采用乙腈超声提取。乙腈作为提取剂时,无脂肪洗出。叶瑞洪等^[24]牛奶样品用乙腈均质提取,盐析分配得到的提取液采用C₁₈和Primary Secondary Amine (PSA)粉末分散固相萃取净化,超高效液相色谱-串联质谱仪(UPLC-MS/MS)分析,采用电喷雾离子化正离子方式(ESI+)及多反应监测模式(MRM)测定,基质匹配标准溶液外标法定量。方法的定量限均达到0.01 mg/kg,回收率为62.8%~107%,相对标准偏差为4.2%~19%。该方法准确、灵敏、快速,可满足多种食品中有机磷农药残留的检测要求。

MSPD 技术提取净化效率高,耗时短、节省溶剂、样品用量少,因此更适用于如今的自动化分析,是目前农残、兽药残留比较有前途的前处理方法。

3.5 凝胶渗透色谱(GPC)

凝胶渗透色谱的固定相为凝胶颗粒,随流动相的移动,分子量大的分子沿凝胶颗粒间的间隙移动,在色谱柱中保留时间较短,分子量小的分子扩散到凝胶颗粒内部,在色谱柱中保留时间较长,从而达到净化和富集组分的目的^[22,25]。GPC 对于去除色素、脂肪、蛋白质等大分子物质非常有效,已应用于牛奶检测。曾凡刚^[26]利用凝胶渗透色谱进行净化,测定了牛奶中的10种有机氯农药残留;本方法的10种有机氯农药平均回收率在85.57%~108.86%之间,相对标准偏差小于10.88%,最小检测限范围为0.042~0.199 μg/kg,完全可以满足多残留农残检测的要求。该法简便省时,自动化程度高。

3.6 浊点萃取(CPE)

浊点萃取是一种新型液-液萃取技术。它以中性表面活性剂胶束水溶液的溶解性和浊点现象为基础,通过改变实验参数从而引发相分离,将疏水性物质与亲水性物质分离^[27]。利用表面活性剂的浊点现象,溶液静置一段时间(或离心)后会分离成二相,一相为表面活性剂相,另一相为表面活性剂浓度小于原溶液的水相。外界条件(如温度)向相反方向变化,两相便消失,再次成为均一溶液。浊点萃取因为萃取剂是表面活性剂,不使用挥发性有机溶剂,不影响环境

并且容易处理,因此受到人们的青睐^[27]。此技术最初是用于金属离子络合物的萃取分离,膜蛋白及某些有机物的分离和纯化^[28-32],在环境样品的前处理中也有应用。近几年,浊点萃取技术往往作为农残检测分析的前处理方法^[33,34]。王健等^[35]把浊点萃取技术利用到了牛奶农残的检测中,表面活性剂先后在牛奶的破乳和牛奶中农药的分离富集中起作用,破乳后的上清液进行浊点萃取,大大简化了牛奶样品的前处理步骤。建立了高效液相色谱法测定了牛奶中的6种除草剂残留,平均加标回收率为85.09%~96.74%,相对标准偏差为1.90%~3.98%。6种农药的定量检测限均小于国家规定的农药残留限量(MRL)。在牛奶的农残检测中,采用表面活性物质在一定条件下能够使牛奶破乳,然后改变实验参数应用浊点萃取技术富集牛奶中的农药,整个过程避免了有机试剂的使用,绿色无污染,富集提取效果好。

3.7 QuEChERS 法

QuEChERS 方法是近几年发展起来的一种简单、快速、经济、高效、安全的样品前处理方法^[36-38]。被广泛应用于农产品的快速检测,其原理是利用吸附剂填料与基质中的杂质和干扰物质相互作用,吸附杂质和干扰物质从而达到除杂净化的目的^[39,40]。此方法提出了选用乙腈作为提取剂,不会共萃取出大量的脂溶性物质。选择具有更强吸水功能的试剂无水硫酸镁代替常用的无水硫酸钠,放出热量更有助于部分农药的提取;采用PSA(N-丙基乙二胺)能够有效去除样品中的许多极性化合物、脂肪酸、有机酸、酚酞和色素等杂质,与其他的萃取层析填料如弗罗里硅土、中性氧化铝等相比,PSA对部分农药有更小的吸附和更高的回收率^[41]。当样品中含有大量的蛋白和脂肪时,C₁₈能起到很好的净化效果。近几年QuEChERS 方法仍在不断的改进和成熟,为了达到更好的净化效果,常采用混合型分散固相萃取净化方法,即净化过程综合使用多种净化剂^[42,43]。

高晓昇等^[44]建立一种改进的QuEChERS法进行样品前处理,快速、简便、环保、高效,可用于大量牛奶及其制品中拟除虫菊酯类农药残留的检测。试验结果表明,使用该方法检测牛奶中8种拟除虫菊酯农药,最低检出限在0.001~0.008 mg/kg之间,样品加标回收率为65.09%~100.02%,RSD为2.96%~11.64%,符合食品中农药残留检测的要求。高晓昇等^[44]在

QuEChERS 的基础上,对样品的提取及净化都进行了部分的改进,用含 1%甲酸的乙腈(V/V)作为提取液代替乙腈提取,用乙酸钠代替氯化钠。针对牛奶样品含有蛋白和脂肪等其他复杂物质,在净化步骤中除用 PSA 外,换用 C₁₈ 来代替 GCB,取得了满意的结果。高馥蝶等^[45]采用 QuEChERS 方法进行样品前处理。牛奶样品经含 1%甲酸的乙腈溶液提取,同时加入无水硫酸钠和氯化钾盐析,提取液经 C₁₈ 填料净化后直接测定。利用超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱-技术建立了牛奶中 13 种农药和 29 种兽药残留的快速检测方法。3 个加标水平的平均回收率为 68.2%~129.1%,牛奶中 42 种农药和兽药的定量限(1~100 μg/kg)。

QuEChERS 法能对牛奶中的大量水分、蛋白和少量油脂的有好的去处效果,同时还可以除去其他一些非极性的杂质^[24,26]。该方法的优点具有高的回收率,准确的测定结果,这可以减少试剂的成本。另外,玻璃仪器的使用和劳动成本也会降低,该方法广泛的应用范围以及操作的简易性使得该方法成为残留物分析的首选方法之一。

4 小 结

综上所述,在现代集约化养殖的今天,牛奶中很可能出现农药残留问题。因此,进一步改进和完善牛奶中农药残留的检测方法,建立快速,简便,多农药同时检测方法对食品安全和奶牛疾病防控均具有重要意义。食品中农药残留的限量一般在 10⁻⁶ 到 10⁻⁹ 或更高。对检测方法的灵敏度有越来越高的要求,选择好的前处理方式能很好的提高检测的灵敏度,更有利于达到欧盟的检测要求。各种前处理方式各有优缺点,根据牛奶样品的特殊性,使用合适的前处理方式可以达到对牛奶样品的更好的检测。随着人们对残留检测的要求越来越高,前处理检测技术将不断的被优化,新的前处理技术将会不断地被开发。将来的前处理技术趋势是发展少用有毒有机溶剂、简单快速便宜、适应特殊需求、能处理复杂介质中的痕量成分的方法,并发展方法的联用与自动化。

参考文献

- [1] 许晓敏,王加启,郑楠,等. 牛奶质量安全主要风险因子分析 IV. 农药残留[J]. 中国畜牧兽医, 2012, 5 (39): 1-6.
Xu XM, Wang JQ, Zheng N, *et al.* Main Risk Factor Analysis for Milk Quality and Safety IV. Pesticide [J]. Chin Assoc Husbandry Veterinary Med, 2012, 5(39): 1-6.
- [2] 崔向云,张雪峰,袁凤琴,等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定牛奶中土霉素残留的不确定度评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(2): 546-550.
Cui XY, Zhang XF, Yuan FQ, *et al.* Uncertainty evaluation of oxytetracycline in liquid milk by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. J Food Safe Qual, 2014, 5(2): 546-550.
- [3] 李晓娟,李玮,陈冬东,等. 动物肌肉、内脏和牛奶中咪唑苯残留量的高效液相色谱测定及液相色谱-串联质谱确证[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(2): 352-358.
Li XJ, Li W, Chen DD, *et al.* Determination of imidocarb residue in animal tissues and milk by HPLC and HPLC-MS/MS[J]. J Food Safe Qual, 2014, 5(2): 352-358.
- [4] 张丽萍,吕运开,王晓虎. 基于限进介质-磁性微球的磁分散萃取-液相色谱法同时检测牛奶中四环素类药物残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(2): 378-383.
Zhang LP, Lv YK, Wang XH. Simultaneous determination of tetracyclines residues in milk using magnetic dispersion extraction-liquid chromatography based on restricted access media-magnetic microsphere[J]. J Food Safe Qual, 2014, 5(2): 378-383.
- [5] 王彦娟,靳焯,云战友. 牛乳中农药残留的安全性检测[J]. 乳业科学与技术, 2007, (3): 133-135.
Wang YJ, Jin Y, Yun ZY. Safety analysis of pesticide residue in milk[J]. J Dairy Sci Technol, 2007(3): 133-135.
- [6] 许晓敏,王加启,郑楠,等. 牛奶质量安全主要风险因子分析 IV. 农药残留[J]. 中国畜牧兽医, 2012, 5 (39): 1-6.
Xu XM, Wang JQ, Zheng N, *et al.* Main risk factor analysis for milk quality and safety IV. Pesticide [J]. Chin Assoc Husbandry Veterinary Med, 2012, 5, (39): 1-6.
- [7] 王刚,毛华明,刘树明,等. 牛奶中农药残留研究进展及其 HACCP 控制体系的确立[J]. 奶牛养殖, 2005, 12: 28-31.
Wang G, Mao HM, Liu SM, *et al.* Research progress of pesticide residues in milk and the establishment of HACCP system[J]. Dairy Cow Husbandry, 2005, 12: 28-31.
- [8] 高仕谦. 离子液体液相微萃取乳制品中农兽药残留的研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2013.
Gao SQ, Study of ionic liquid-based liquid-phase microextraction of pesticide and veterinary medicine residues from dairy products[D]. Jilin: JiLin University, 2013.
- [9] 杨红,郭华,赵维佳,等. 生鲜牛乳中农药多残分析方法研究[J]. 分析科学学报, 2005, 21(2): 155-157.
Yang H, Guo H, Zhao WJ, *et al.* Study on analysis of pesticide multiresidues in milk[J]. J Anal Sci, 2005, 21(2): 155-157.

- [10] 冷静, 邓斌, 李绮华, 等. 牛奶中有机磷农药残留的气相色谱法测定[J]. 中国奶牛, 2011, 2: 57-60.
Leng J, Deng B, Li QH, *et al.* Analysis of organophosphate pesticide residues in milk by gas chromatograph[J]. China Dairy Cattle, 2011, 2: 57-60.
- [11] 韩艳丽. 超高压提取技术在蔬菜农药残留分析中的应用研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2009.
Han YL. Investigation on ultra-high pressure extraction technology for analysis of pesticide residues in vegetables[D]. JiLin: JiLin University, 2009.
- [12] 井乐刚. 食品中残留农药检测技术的新进展[J]. 食品科学, 2002, 23(3): 148-152.
Jing LG. Determination of pesticide residues in food and its new development[J]. Food Sci, 2002, 23(3): 148-152.
- [13] Bordet F, Intahvong D, Fremy JM. Interlaboratory study of a multiresidue gas chromatographic method for determination of organochlorine and pyrethroid pesticides and polychlorobiphenyls in milk, fish, eggs, and beef fat[J]. J AOAC Int, 2002, 85(6): 1398-1409.
- [14] 王兆基. 毛细管气相色谱法测定牛奶中有机氯和有机磷农药残留量[J]. 分析化学, 1998, 26(2): 158-161.
Wang ZJ. Capillary gas chromatographic method for the determination of organochlorine and organophosphate pesticide residues in milk[J]. Chin J Anal Chem, 1998, 26(2): 158-161.
- [15] 林竹光, 陈美瑜, 张莉莉, 等. 气相色谱-负离子化学源-质谱法分析牛奶饮品和奶粉中多种有机磷农药残留[J]. 分析测试学报, 2007, 26(3): 331.
Lin ZG, Chen MY, Zhang LL, *et al.* Multiresidue determination of 19 organophosphorous pesticides in milk drink and milk powder by gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry[J]. J Instr Anal, 2007, 26(3): 331.
- [16] 陈燕清, 谢宇, 颜流水, 等. 液相色谱/质谱法测定生鲜牛奶中的两种氨基甲酸酯农药残留[J]. 江西科学, 2006, 24(3): 242-244.
Chen YQ, Xie Y, Yan LS, *et al.* Determination of two carbamate pesticides in milk by HPLC-MS[J]. Jiangxi Sci. 2006, 24(3): 242-244.
- [17] 陈军, 姜瑞清, 魏文平, 等. 生鲜乳中农药残留的气相色谱检测方法研究[J]. 中国乳品工业, 2013, 41(11): 38-40.
Chen J, Jiang RQ, Wei WQ, *et al.* Detection method of pesticide residues in raw milk by gas chromatography[J]. China Dairy Ind, 2013, 41(11): 38-40.
- [18] 郑军红, 庞国芳, 范春林. 液相色谱-串联四极杆质谱法测定牛奶中128种农药残留[J]. 色谱, 2009, 27(3): 254-263.
Zheng HJ, Pang GF, Fang CL. Simultaneous determination of 128 pesticide residues in milk by liquid chromatography-tandem electrospray mass spectrometry[J]. Chin J Chromatogr, 2009, 27(3): 254-263.
- [19] 朱捷, 杨欣, 封锦芳, 等. 牛奶中有机氯农药及拟除虫菊酯农药多残留的HS-SPME-GC-MS分析方法研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2007, 19(4): 289-293.
Zhu J, Yang X, Feng JF, *et al.* Headspace solid phase microextraction combined with gas chromatography mass spectrometry for determination of organochlorine and pyrethroid pesticides in milk[J]. Chin J Food Hyg, 2007, 19(4): 289-293.
- [20] González-Rodríguez MJ, Arrebola Liébanas FJ, Garrido Frenich A, *et al.* Determination of pesticides and some metabolites in different kinds of milk by solid-phase microextraction and low-pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Anal Bioanal Chem, 2005, 382: 164-172.
- [21] Sjeak de K, Hans-Gerd J, Udo ATB. Modern methods of sample preparation for GC analysis[J]. Chromatographia, 2009, 1(69): 33-78.
- [22] 钟弦. 中药材外源性有害物质的残留研究[D]. 重庆: 西南大学, 2007.
Zhong X. Study on exogenous hazardous substances residue in chinese herbal medicine[D]. Chongqing: Southwest University, 2007.
- [23] 陈美瑜, 孙若男, 林竹光, 等. 基质固相分散-气相色谱-离子阱串联质谱法分析牛奶中有机磷农药[J]. 分析试验室, 2010, 29(9): 65-69.
Chen MY, Sun RN, Lin ZG, *et al.* Determination of 13 organic phosphorus pesticides in milk by matrix solid phase dispersion and gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry[J]. Chin J Anal Lab, 2010, 29(9): 65-69.
- [24] 叶瑞洪, 苏建峰. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬、牛奶、植物油和动物肌肉中残留的61种有机磷农药[J]. 色谱, 2011, 29(7): 618-623.
Ye RH, Su JF. Determination of 61 organophosphorous pesticide residues in fruits, vegetables, milk, vegetable oils and animal muscles by dispersive solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chin J Chromatogr, 2011, 29(7): 618-623.
- [25] 王舒婷, 慕慧, 张艳伟, 等. 兽药多残留分析中前处理与检测技术研究进展[J]. 中国兽药杂志, 2008, 42(8): 43-46.
Wang ST, Mu H, Zhang YW, *et al.* Progress in research on pre-processing and determination of multi-residue of veterinary drugs[J]. Chin J Veterinary Drug, 2008, 42(8): 43-46.
- [26] 曾凡刚. 凝胶渗透色谱净化-气相色谱法测定牛奶中10种有机氯农药残留[J]. 中国乳品工业, 2006, 34(5): 52-54.
Zeng FG. Determination method for 10 organochlorine pesticides residues in milk by GPC and GC-MED[J]. China Dairy Ind,

- 2006, 34(5): 52–54.
- [27] 张勇. 高效液相色谱法检测板栗中的农药残留[D]. 山东: 山东农业大学, 2010, 3–13.
Zhang Y. Determination of pesticide residues in *Castanea mollissima* by high performance liquid chromatography[D]. Shandong: Shandong Agricultural University, 2010, 3–13.
- [28] Watanabe H, Tanaka H. A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid–liquid extraction of zinc(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol[J]. *Talanta*, 1978, 25(10): 585.
- [29] Shen JC, Shao XG. Determination of tobacco alkaloids by gas chromatography–mass spectrometry using cloud point extraction as a preconcentration step[J]. *Anal Chim Acta*, 2006, 561: 83–87.
- [30] Purkait MK., Banerjee S., Mewara S, *et al.* Cloud point extraction of toxic eosin dye using Triton X-100 as nonionic surfactant[J]. *Water Res*, 2005, 39(16): 3885–3890.
- [31] Carabias MR, Rodriguez GE, Moreno CB, *et al.* Surfactant cloud point extraction and preconcentration of organic compounds prior to chromatography and capillary electrophoresis[J]. *J Chromatogr A*, 2000, 902: 251.
- [32] Page-Sharp M, Hale TW, Hackett LP, *et al.* Measurement of nicotine and cotinine in human milk by high-performance liquid chromatography with ultraviolet absorbance detection[J]. *J Chromatogr B*, 2003, 796: 173–180.
- [33] Sanz CP., Halko R., Ferrera ZS, *et al.* Micellar extraction of organophosphorus pesticides and their determination by liquid chromatography[J]. *Anal Chim Acta*, 2004, 524: 265.
- [34] Carabias MR, Rodriguez GE, Garcia JMG, *et al.* Determination of the fungicides folpet, captan and captafol by cloud-point preconcentration and high-performance liquid chromatography with electrochemical detection[J]. *Chromatogr A*, 1996, 754: 85.
- [35] 王健, 崔艳梅, 刘伟, 等. 浊点萃取-高效液相色谱法检测牛奶中的六种农药[J]. *色谱*, 2007, 25(6): 853–856.
Wang J, Cui YM, Liu W, *et al.* Determination of six pesticides in milk using cloud point extraction-high performance liquid chromatography[J]. *Chin J Chromatogr*, 2007, 25(6): 853–856.
- [36] Steven J. Lehotay quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) approach for determining pesticide residues[M]. USA: Humana Press, 2004.
- [37] Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbaher D, *et al.* Fast and easy multi-residue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce[J]. *J. AOAC Int*, 2003, 86(2): 412–431.
- [38] Steven JL, Katerina M, Seon JY. Evaluation of two fast and easy methods for pesticide residue analysis in fatty food matrices[J]. *J. AOAC Int*, 2005, 88: 630–638.
- [39] 刘亚伟, 董一威, 孙宝利, 等. QuEChERS 在食品中农药多残留检测的应用研究进展[J]. *食品科学*, 2009, 30(9): 285–289.
Liu YW, Dong YW, Sun BL, *et al.* Summary of application of QuEChERS method in multi-residue determination of pesticides in food[J]. *Food Sci*, 2009, 30(9): 285–289.
- [40] 易江华, 段振娟, 方国臻. QuEChERS 方法在食品农兽药残留检测中的应用[J]. *中国食品学报*, 2013, 2(13): 153–158.
Yi JH, Duan ZJ, Fang GZ, *et al.* Study of QuEChERS method for the detection of pesticide and veterinary drug residues in foods[J]. *J Chin Ins Food Sci Technol*, 2013, 2(13): 153–158.
- [41] Diez C, Trag W, Zommer P, *et al.* Comparison of all acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” method with classical multiresidue methods for the extraction of herbicide residues in barley samples [J]. *Chromatogr A*, 2006, 1131(1–2): 11–23.
- [42] Koesukwiwat U, Lehotay S J, Mastovska K, *et al.* Extension of the QuEChERS method for pesticide residues in cereals to flaxseeds, peanuts, and doughs[J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58 (10): 5950–5958.
- [43] Koesukwiwat U, Lehotay SJ, Miao S, *et al.* High throughput analysis of 150 pesticides in fruits and vegetables using QuEChERS and low-pressure gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(43): 6692–6703.
- [44] 高晓昇, 张艳, 王松雪, 等. 牛奶中拟除虫菊酯类农药残留检测[J]. *中国奶牛*, 2010, 8: 56–60.
Gao XS, Zhang Y, Wang SX, *et al.* Determination of pyrethroid pesticide residues in milk by QuEChERS-Gas chromatography[J]. *China Dairy Cattle*, 2010, 8: 56–60.
- [45] 高馥蝶, 赵妍, 邵兵, 等. 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法快速筛查牛奶中的农药和兽药残留[J]. *色谱*, 2012, 30(6): 560–567.
Gao FD, Zhao Y, Shao B, *et al.* Determination of residues of pesticides and veterinary drugs in milk by ultra performance liquid chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(6): 560–567.
- [46] 刘亚伟, 董一威, 孙宝利, 等. QuEChERS 在食品中农药多残留检测的应用研究进展 [J]. *食品科学*, 2009, 9(30): 285–289.
Liu YW, Dong YW, Sun BL, *et al.* Summary of application of QuEChERS method in multi-residue determination of pesticides in food [J]. *Food Sci*, 2009, 9(30): 285–289.
- [47] Stubbings G, Bigwood T. The development and validation of a multiclass liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) procedure for the determination of veterinary drug residues in animal tissue using a QuEChERS (Quick, Easy,

Cheap, Effective, Rugged and Safe.) approach [J]. Anal Chimica Acta, 2010, 637(1/2): 68–78.

- [48] Koesukwivat U, Lehotay SJ, Miao S, *et al.* High throughput analysis of 150 pesticides in fruits and vegetables using QuEChERS and low-pressure gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2010, 1217(43): 6692–6703.

(责任编辑: 邓伟)

作者简介



刘慧玲, 硕士, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: lingling85@aliyun.com

“转基因食品安全”专题征稿

在过去的 30 年里,科学家已经成功培育出多种转基因动植物。近年来,转基因食品的研发迅猛发展,产品品种及产量也成倍增长,有关转基因食品的问题日渐凸显,其致敏性、安全性、抗药性等问题引起了科学家和公众的广泛关注。我国于 2001 年颁布《农业转基因生物安全管理条例》,对转基因食品进行科学监管,之后又发布了一系列管理办法。

鉴于此,本刊特别策划了“转基因食品安全”专题,由上海交通大学张大兵教授担任专题主编,张大兵教授现为上海交大学生命科学技术学院副院长,国家杰出青年基金获得者、教育部长江学者奖励计划特聘教授,担任国家农业转基因生物安全委员会委员,长期从事转基因生物分子特征等方面研究,发表 SCI 论文近百篇,获授权专利 14 项;制定国家 ISO 技术标准 4 项,制定国家标准 20 余项。本专题主要围绕**转基因食品成分检测、监测与溯源、安全性分析评价,转基因食品管理法律法规、监管现状及问题**等或您认为本领域有意义的问题进行论述,计划在 2014 年下半年出版。

本刊编辑部特请您为本专题撰写稿件,以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述、实验报告、研究论文均可,请在 2014 年 6 月 15 日前通过网站或 Email 投稿。我们将快速处理并优先发表。

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

Email: tougao@chinafoodj.com

《食品安全质量检测学报》编辑部