

粮谷中农药残留前处理技术的研究进展

刘永明, 葛娜, 崔宗岩, 曹彦忠*

(秦皇岛出入境检验检疫局, 秦皇岛 066004)

摘要: 样品前处理技术是保证样品检测结果准确性的重要因素。随着农产品检测技术的发展, 粮谷中农药残留前处理技术也从传统的前处理技术阶段发展到新型高效的前处理技术阶段。本文通过检索文献, 按照时间顺序以及各国的发展历程, 对固相萃取、固相微萃取、超临界流体萃取、微波辅助萃取、凝胶渗透色谱、基质固相分散萃取、加速溶剂萃取、免疫亲和色谱和分散固相萃取一系列样品前处理技术在检测粮谷中农药残留分析方法中的应用进行了简单介绍和概述。归纳了测定粮谷中农药残留的常用提取溶剂、净化方法和分析仪器, 并对日常检验工作中如何利用每种前处理技术提出了建议和展望。本文可为食品安全检测领域的科技人员进行进一步的研究和应用提供借鉴和参考。

关键词: 粮谷; 农药残留; 前处理技术

Research progress of pretreatment technique research for pesticide residues in grain

LIU Yong-Ming, GE Na, CUI Zong-Yan, CAO Yan-Zhong*

(Qinhuangdao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qinhuangdao 066004, China)

ABSTRACT: Sample pretreatment technology is an important factor of guarantee of the accuracy of sample detection. With the development of detection techniques of agricultural products, pretreatment techniques of pesticide residues in grain have been developed from traditional pretreatment stage to a new high efficiency pretreatment stage. Through a literature searches, in chronological order as well as national development, a series of pretreatment techniques of solid-phase extraction, solid-phase micro extraction, supercritical fluid extraction, microwave aided extraction, gel permeation chromatography, matrix solid-phase dispersion extraction, accelerated solvent extraction, immunoaffinity chromatography, and dispersive solid-phase extraction were introduced and overviewed briefly in application of detection method of pesticide residues in grain in this paper. The commonly used extraction solvents, purifications and analytical instruments of determination of pesticide residues in grain were summarized, and how to use pretreatment techniques in routine inspection was recommended and prospected. Furthermore, this article can provide a reference for people in the field of food safety research and applications in further research.

KEY WORDS: grain; pesticide residues; pretreatment technique

基金项目: 国家质检总局公益性行业科研专项(201210092)

Fund: Supported by Public Benefit Project of AQSIQ of China (201210092)

*通讯作者: 曹彦忠, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测技术。E-mail: qhdcq@aliyun.com

*Corresponding author: CAO Yan-Zhong, Professor, Qinhuangdao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.1, Liupanshan Road, Qinhuangdao 066004, China. E-mail: qhdcq@aliyun.com

1 引言

在粮谷中农药残留分析的过程中,通常需经过样品制备、提取、纯化富集、分离检测和综合分析等步骤来完成,而样品前处理技术是保证样品测定结果准确性的重要因素。粮谷类农产品由于品种多,生长周期长,易受病虫害的威胁等原因,需要施用多种农药来保证农作物的生长。由于存在农药的同系物、异构体、降解产物或代谢产物的影响,粮谷中的农药残留分析面临基质复杂、待测组分多样、前处理过程是否会将欲测组分丢失或使欲测组分发生一些不可预测的变化等问题,而且粮谷作物中的农药残留大多数会通过根茎吸收、传导等途径,进入其组织内部,农药残留量多为微量或痕量,这就需要可靠性较高的前处理检测技术来提高提取效率,净化效率和浓缩效率,以保证测定结果的准确性。

2 传统的前处理技术

传统农药残留分析的前处理一般包括三个方面:样品提取、净化和浓缩。

样品提取主要包括:①浸渍、漂洗法:将样品浸渍在提取液中,或用提取液漂洗样品。此法对附着在样品表面的农药有很好的提取效果。②振荡法:在盛有样品的容器中加入提取剂,振荡一段时间。此法简便并且提取效果较好,普遍采用。③匀浆法:将样品放在匀浆杯(捣碎杯)中,加入提取剂,快速匀浆(捣碎)数分钟。此法简便、快速、效果好,普遍采用。④索氏提取法:将样品放在索氏提取器套管中,圆底烧瓶中加入提取剂,加热连续提取数小时。此法为经典提取法,也叫完全提取法,为国际上的标准方法,提取效果好,但所需时间过长,干扰物质较多。⑤消化法:样品中加入消化剂,加热使样品消化,再用溶剂将待测农药提取出来。⑥超声波提取法:样品经粉碎或匀浆捣碎后,加入提取剂,在超声波中提取一定时间。此法现已普遍采用。

净化主要包括:①液-液分配法:利用待测农药与干扰杂质在两种互不相溶的溶剂中溶解度(分配系数)的差异而达到分离目的的净化法。通常采用极性溶剂和非极性溶剂配成溶剂对进行多次分配,使干扰杂质和待测农药分离,达到净化目的。②吸附柱层析法:利用混合物中各组分在固定相上吸附-解吸能力的差异而达到分离目的的净化方法,常用的固定相有弗罗里硅土、三氧化二铝(中性、酸性、碱性)、硅胶、活性炭、硅藻土等。③磺化法:浓硫酸与样品提取液中的脂肪、蜡质等干扰物质发生磺化反应,从而使杂质和农药分开的净化方法。测定有机氯类农药残留量多采用此方法。④凝结沉淀法:向待净化溶液中加入一定量的凝结剂,使溶液中的蛋白质、脂肪、蜡质等干扰物质沉淀析出,再经离心,达到分离净化目的的方法。⑤冷

冻法:采用低温处理样品提取液,待脂肪、蜡质、蛋白质等杂质析出后,在低温条件下过滤除掉杂质。⑥其他方法:如薄层层析法、离子交换层析法、凝胶渗透层析法、高压液相柱净化法等。

浓缩主要包括:①吹气法:采用吹干燥空气或氮气,使溶剂挥发的浓缩方法。②K·D 浓缩器浓缩法:采用 K·D 浓缩装置进行减压蒸馏浓缩的方法。③真空旋转蒸发法:在减压、加温、旋转条件下浓缩溶剂的方法。

我国现在广泛使用的测定粮谷中农药残留的国家标准方法基本就是利用这些技术建立的分析方法^[1-30]。提取溶剂通常采用丙酮、石油醚、正己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷、甲醇等有机溶剂,或者将两种不同极性的有机溶剂配成溶剂对,如丙酮+石油醚,二氯甲烷+石油醚等。对于有机氯和拟除虫菊酯类农药,一般采用浓硫酸磺化,或者过填充柱净化,气相色谱仪配备 ECD 检测器进行测定。对于有机磷和氨基甲酸酯类农药,一般采用液-液分配,过填充柱净化,气相色谱仪配备 FPD, NPD 检测器或者液相色谱仪配备紫外检测器进行测定。对于其他类农药,一般需要将极性化合物衍生生成非极性化合物后再进行测定。但这些方法也存在一些自身难以克服的缺陷,如重复操作往往需要花费大量时间,同时由于使用大量有机溶剂造成对环境的污染等。

3 新型高效前处理技术

自上世纪 90 年代以来,出现了一系列新型的高效快速的样品前处理方法,包括:固相萃取(solid-phase extraction, SPE)、固相微萃取(solid-phase micro extraction, SPME)、超临界流体萃取(supercritical fluid extraction, SFE)、微波辅助萃取(microwave aided extraction, MAE)、凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)、基质固相分散萃取法(matrix solid-phase dispersion extraction, MSPDE)、加速溶剂萃取法(accelerated solvent extraction, ASE)、免疫亲和色谱技术(immunoaffinity chromatography, IAC)、分散固相萃取技术(dispersive SPE)等许多新技术,这些技术已在粮谷中农药残留分析前处理中得到了广泛应用。

3.1 固相萃取(SPE)

固相萃取就是利用固体吸附剂将液体样品中的目标化合物吸附,与样品的基体和干扰化合物分离,然后再用洗脱液洗脱或加热解吸附,达到分离和富集目标化合物的目的。SPE 克服了液-液萃取技术(LLE)及一般柱层析的缺点,具有高效、简便、快速、安全、重复性好、便于前处理自动化等特点。根据柱中填料大体可分为吸附型(如硅胶、大孔吸附树脂等)、分配型(C_8 、 C_{18} 、苯基柱等)和离子交换型。根据待测农药性质、样品种类等选用合适的微型柱和淋洗剂以及其他优化条件后,可使萃取、富集、净化

一步完成。

1995 年, Pardue^[31]采用 GC-NPD 仪对初级农产品中的 19 种三嗪类除草剂和 4 种代谢物进行了测定。提取剂采用甲醇, 通过液-液分配和阳离子交换 SPE 净化。

1996 年, Niessner^[32]采用 GC-ECD 或 GC-NCI-MS 仪器对植物源材料中的多种农药残留进行了快速筛查。样品用乙腈和水提取后, 过 Florisil 柱净化。对 19 种植物源材料中的 23 种农药在 0.02~3 mg/kg 水平进行了实验, 并对 GC-NCI-MS 仪器的优点进行了讨论。

1997 年 Lagana^[33]采用 LC-DAD 仪器, 对 28 种常用有机磷和 3 种主要代谢物在各种农作物中的残留进行了分析。比较了甲醇、丙酮、乙腈三种提取剂的提取效率, 得出乙腈给出更高的回收率和更少的共萃取物。比较了三种不同类型的 SPE 柱的净化效果。

2003 年 Ock 等^[34]建立了气相色谱-质谱法测定韩国粮谷中 101 种农药残留的分析方法。样品用乙腈提取, 盐析后, 过 C₁₈ 柱和活性炭柱净化后, 用气相色谱-质谱仪选择离子监测模式测定。

2001 年 Colume 等^[35]采用选择富集法, 用 GC-ECD 仪器对农产品中 17 种合成拟除虫菊酯农药进行了测定。采用正己烷作为提取剂, 经过一个简单的, 连续的预浓缩洗脱系统净化。

2003 年 Kondo 等^[36]采用乙腈做提取剂, 用 C₁₈ 柱和 ENVI-Carb/LC-NH₂ 柱净化, 使用 GC-ECD/FTD 和 GC-MS 仪对农产品中的 53 种农药进行了分析。

2004 年, Saito 等^[37]采用 GC-MS 大体积进样仪器, 对农产品中的 114 种农药残留进行了测定。样品用乙腈提取, 活性炭和 PSA 结合柱净化。

2007 年, Watanabe 等^[38]采用配备二极管阵列检测器的 LC 仪器对农产品样品中的 7 种新烟碱类杀虫剂进行了测定。使用丙酮作为提取剂, 先用 Chem Elut SPE 柱净化, 再用活性炭和氨基硅胶柱净化。

Masahiro 等^[39]建立了气相色谱-串联质谱法同时测定农产品中 260 种农药残留的分析方法。样品用乙腈提取, 盐析后, 过活性炭和 PSA 柱净化, 洗脱液浓缩后, 用丙酮+正己烷(1+9, v/v)溶解, GC-MS/MS 测定。

2008 年, Takatori 等^[40]采用 LC-MS/MS 仪器对蔬菜、水果和粮谷中的 99 种农药残留进行了快速分析。采用乙腈提取, 活性炭和 PSA 柱净化。

2003 年, Jeannette 等^[41]建立了液相色谱-串联质谱法测定农产品中约 100 种农药残留的筛选方法。LC-MS/MS 仪器方法建立了 98 种农药在正 ESI 模式下的 MS 参数; 10 种农药在负 ESI 模式下的 MS 参数。方法采用甲醇与水提取, 过 ChemElut 萃取柱净化。

2005 年, 侯圣军等^[42]利用超声波提取、固相萃取净化对样品进行前处理, 然后采用气相色谱-质谱-选择离子检

测模式对大米中的 25 种持久性有机污染物进行了分析。方法采用乙酸乙酯+正己烷(8+2, v/v)提取, 过佛罗里硅土填充柱净化, 气相色谱-质谱仪测定了 25 种持久性有机污染物残留。

马育松^[43]建立了一种包括有机氯、有机磷、氨基甲酸酯和拟除虫菊酯等四类农药在粮食中残留量的气相色谱-质谱检测方法。通过实验确定了以二氯甲烷提取, Florisil 固相萃取小柱净化, 正己烷+丙酮(4+1, v/v)洗脱, 气相色谱-质谱法检测玉米中 34 种农药残留量的测定方法。

2006 年, 张敬波^[44]建立了气相色谱配备氮磷检测器和气相色谱-质谱联用法测定粮谷中 21 种三嗪除草剂残留的两种检测方法。方法选用乙腈作为提取剂, 浓缩后, 直接过强阳离子交换柱净化, 洗脱液再用二氯甲烷萃取。本方法还研究了气相色谱-质谱联用作为独立的检测方法的可行性。

胡贝贞^[45]建立了高效液相色谱-串联质谱法测定粮谷中 9 种氨基甲酸酯类农药残留的分析方法。方法采用乙腈作提取剂, 盐析后, 浓缩, 用丙酮+乙醚(2+8, v/v)溶解, 中性氧化铝固相萃取小柱净化, LC-MS/MS 测定了 9 种氨基甲酸酯类农药残留。

2007 年, 陈笑梅等^[46]建立了高效液相色谱-串联质谱法测定粮谷中 9 种氨基甲酸酯类农药残留方法。样品加水后, 盐析, 经乙腈提取, 过中性氧化铝层析柱净化, LC-MS/MS 测定了小麦中 9 种氨基甲酸酯类农药残留。

谢丽琪等^[47]建立了气相色谱-质谱法测定粮谷及油籽中 11 种酰胺类除草剂残留量的方法。方法采用丙酮+水提取后, 加入氯化钠溶液, 再用正己烷去脂, 浓缩后, 再用乙腈提取, 过佛罗里硅土萃取柱净化, 气相色谱-质谱法对粮谷及油籽中 11 种农药残留量进行了检测。

2008 年, 陈跃等^[48]应用气相色谱-质谱联用仪建立了水果、蔬菜、粮谷等农产品中 8 种种衣剂农药残留的分析测定方法。样品用乙腈提取, 通过石墨化碳或 C₁₈ 固相萃取小柱净化, GC-MS 测定了 8 种种衣剂残留。

2009 年, Xu 等^[49]采用乙腈提取, 采用 C₁₈ 和 PSA 柱净化, 大体积进样模式的 GC-MS 仪器对农作物中的 205 种农药残留进行了分析。

2010 年, 姜兆兴等^[50]建立了粮谷中 12 种有机氯农药多残留的分析方法。样品以乙腈为提取溶剂, 经 C₁₈ 柱和 Carb-NH₂ 柱净化, 然后采用气相色谱-质谱-选择离子监测模式进行分析。

2013 年, 徐生坚等^[51]采用超高效液相色谱-串联质谱仪测定了粮谷中 6 种植物生长调节剂残留。样品经甲醇-水提取, 浓缩后经 WAX 小柱净化, 采用电喷雾-负离子多反应监测模式, 外标法定量。

3.2 固相微萃取(SPE)

固相微萃取是在固相萃取基础上发展起来的一种新

的萃取分离技术,保留了其所有的优点,摒弃了其需要柱填充物和使用溶剂进行解吸的弊病,它只要一支类似进样器的固相微萃取装置即可完成全部前处理和进样工作,具有简单、费用少、易于自动化等一系列优点。该方法的主要原理是在物理吸附的基础上,依据相似相溶原理,使待测物在涂层和样品基质之间达到分配平衡。涂层是固相微萃取技术的核心部分。

Djozan 等^[52-55]采用高分子聚合方法制备了一种固相微萃取纤维,用于选择萃取和分析三嗪类除草剂。在最佳条件下,制备的纤维坚固、便宜、耐用,且在 280 °C 对热稳定。同时,作者还研究了制备纤维对实际样品中阿特拉津及类似物萃取的可靠性,并通过大米,玉米,水,洋葱等添加样品的测定,证实了固相微萃取装置的可行性。

李文超等^[56]撰文介绍了分子印迹技术与固相微萃取技术联用的研究进展情况。

3.3 超临界流体提取 (SFE)

超临界流体提取是近几年发展起来的一种特殊分离技术。SFE 主要是以超临界流体代替各种溶剂来萃取样品中待测组分的萃取方法。目前最常用的超临界流体为 CO₂,它兼有气体的渗透能力和液态的分配作用,流出液中的 CO₂ 在常压下挥发,待测物用溶剂溶解后进行分析。超临界 CO₂ 无毒,分子极性比较小,可用于提取非极性或弱极性农药残留。也可以加入适量极性调节剂,如甲醇等来调节其极性,据此可最大限度地提取不同极性的农药残留而最低限度地减少杂质的提取。该法避免了大量有机溶剂、提高萃取的选择性、减少了分析时间、实现操作自动化。SFE 技术是当前发展最快的分析技术之一。

1993 年,King 等^[57]采用 SFE 技术提取了有机氯、有机磷、有机氮农药残留,通过 SPE 和 GPC 净化后,用 GC 或 LC 测定了多种农药残留,优化了实验条件,回收率在 80% 以上。

1997 年,Obana 等^[58-61]对含水量较少的粮谷样品采用 ASE 或 SFE 技术进行样品提取,对含水量较多的水果和蔬菜样品用高吸收聚合物吸收水分,用乙酸乙酯提取,graphitized carbon 柱净化,使用 GC-FPD, GC-MS-NCI/EI 和 HPLC 仪对 110 种农药进行了分析。

1999 年,Yoshii 等^[62-63]采用 SFE 提取技术,对谷物中 71 种农药进行了提取,用串联的 Extrelut 3 和 Sep-Pak C₁₈ 柱脱去谷物中的油脂,再用 GPC 和 Sep-Pak Florisil 柱净化,使用 HPLC-UV 和 GC-ECD/FPD/FTD 仪进行了测定,GC-MS 仪定性。

1998 年,Kim 等^[64]采用 SFE 技术,结合 GC-NPD 仪器对小麦粉中的多种有机磷农药残留进行了测定。并对 SFE 与液-液分配以及 GPC 净化技术进行了比较。

2001 年,Norman 等^[65]采用 SFE 技术对小麦和玉米中的 10 种有机磷进行了提取,用石墨化炭黑 SPE 净化,再用

GC-FPD 和 GC-MS 仪器对其残留进行了定量测定。实验发现, SFE + SPE 与 LLE + GPC 净化效果无明显差异, SFE + SPE 更省时和有机溶剂消耗更少。

2005 年,Aguilera 等^[66]对超临界流体提取, 氨丙基柱净化, GC 测定大米中 22 种农药残留体系进行了评价。

3.4 微波辅助萃取(MAE)

微波辅助萃取就是利用极性分子可迅速吸收微波能量来加热一些具有极性的溶剂,如乙醇、甲醇、丙酮等,使样品中的化学成分迅速溶出的技术和方法。优点是萃取速度快、试剂用量少、回收率高。

2006 年,Papadakis 等^[67]建立了芝麻中 16 种有机氯农药多残留分析方法,样品用水-乙腈混合物为提取剂进行微波辅助萃取后,经弗洛里硅土柱净化,用 GC-MS-SIM 测定。实验对 MAE 的运行参数进行了优化。

2007 年,Chen 等^[68]开发了一种动态微波辅助萃取-在线固相萃取-高效液相色谱仪。样品用 95% 的乙腈水溶液提取,经过蠕动泵输送到微波区内。整个提取过程可在 10 min 内完成一个循环。该设备可测定包括小麦,大米,玉米和大豆在内的谷物中的有机磷农药。

3.5 凝胶渗透色谱(GPC)

以不同孔径的多孔凝胶装柱,根据多孔凝胶对不同大小分子的排阻效应进行分离。大分子的类脂物、色素(叶绿素、叶黄素),生物碱,聚合物等先淋洗出来,农药及工业污染物等分子量较小,后淋洗出。目前使用较多的是 XAD 系列凝胶,不同配比的环己烷和乙酸乙酯作为淋洗剂。方法可自动化,重现性好,缺点是小分子的干扰物会与农药一起流出,较大分子农药可能会先流出等,有时需要增加其他净化步骤。

1990 年,Chamberlain^[69]采用丙酮-甲醇做提取剂, GPC 净化,采用 GC 或 HPLC 对谷物、谷物产品及动物饲料中的有机磷,有机氯,拟除虫菊酯和昆虫生长调节剂农药残留进行了测定。

1991 年,Tuinstra 等^[70]采用丙酮提取,盐析后再用正己烷作为提取剂提取, GPC 净化,采用 GC-MS 测定了农产品中 21 种农药残留,其中 17 种农药应用到多种蔬菜和小麦基质中。

1996 年,Stan 等^[71-72]采用修改的 DFG-multimethod S19 前处理方法,用丙酮做提取剂, GPC 净化, GC-AED, GC-ECD, GC-NPD, GC-MS 对食品中超过 400 种农药进行了分析。

2000 年开始,Ueno 等^[73-78]对农产品中的农药多残留分析技术进行了持续的研究。他们采用乙腈做提取剂,经盐析后,用配备 graphitized carbon 柱的 GPC 仪与串联的 silica-gel 柱和 florisil 柱进行净化,使用配备双柱的 GC-ECD/FPD/NPD 仪,对农产品中的 87 种农药进行了分

析, 并用 GC-MS 仪进行了定性。

2009 年 Antoniuk 等^[79]采用 GPC 净化, GC-ECD 测定了大豆中 7 种农药残留。

在中国, 2005 年, 董振霖等^[80]建立了气相色谱法测定粮谷中 12 种除草剂残留的分析方法。在酸性条件下, 样品用丙酮提取, 浓缩后, 转移至乙酸乙酯相, 过 GPC 净化, 浓缩后, 加入 1 mL 重氮甲烷乙醚溶液进行衍生, 气相色谱配备电子捕获检测器测定。

2006 年, Zhang 等^[81]采用乙酸乙酯提取, GPC 结合 Florisil 柱 SPE 净化, GC-MS 测定了糙米中 109 种农药残留。

2012 年, 贾玮等^[82]采用在线凝胶渗透色谱串联气相色谱-质谱仪测定了粮谷和油料作物中 29 种农药残留。样品用乙腈溶液提取, PSA 净化后, 直接进行 GPC/GC-MS 分析, 外标法定量。

3.6 基质固相分散萃取(MSPDE)

基质固相分散萃取是将试样直接与适量反相填料(C_{14} 或 C_{15})研磨、混匀得到半干状态的混合物并将其作为填料装柱, 然后用不同的溶剂淋洗柱子, 将各种待测物洗脱下来。MSPDE 浓缩了传统的样品前处理中所需的样品均化、组织细胞裂解、提取、净化等过程, 是简单高效的提取净化方法。

2010 年, Tsochatzis 等^[83]采用基质固相分散技术, 配备二极管阵列检测器的 LC 仪器对大米中 8 种农药残留进行了研究。

在中国, 2006 年, 侯圣军^[84]采用基质固相分散技术进行样品前处理, 建立了用气相色谱-质谱选择离子模式进行快速定性、气相色谱-电子捕获检测器进行快速定量分析大米样品中 12 种有机氯和 9 种拟除虫菊酯类农药残留的快速检测方法。

2010 年, Guo 等^[85]采用基质固相分散萃取方法, LC-MS/MS 仪器对农产品中的苯并咪唑类杀菌剂以及代谢物进行了测定。

3.7 加速溶剂萃取(ASE)

加速溶剂萃取是利用升高温度和压力, 增加物质溶解度和溶质扩散效率, 提高萃取的效率。加速溶剂萃取仪(ASE)是美国戴安公司近年推出的全新的处理固体和半固体样品的方法。相比于其他萃取方法, 它有显著的几项优点: ①快速, 仅用 12~20 min 即可以完成; ②有机溶剂用量少, 1 g 样品仅需 1.5 mL 溶剂; ③萃取效率高, 同时可以选用四种溶剂萃取; ④安全, 全自动地进行大量样品处理, 只需将样品装入萃取池设定程序即可自动工作, 多个传感器可以保证仪器安全操作。

2006 年, Pang 等^[86]通过对 660 种农药的色谱-质谱特征和提取净化效果的评价, 建立了一种加速溶剂提取-固相萃取净化/GC-MS 和 LC-MS/MS 法同时测定粮谷中 405

种农药多残留的新方法。

2006 年, 王明泰等^[87]建立了气相色谱-质谱测定粮谷及油料中 55 种有机磷农药残留量的分析方法。方法采用加速溶剂提取法进行提取粮谷及油料样品, 提取剂选用二氯甲烷; 净化步骤采用三步净化, 二氯甲烷-水相液液分配净化以除去水溶性杂质, 再利用凝胶渗透色谱法净化除去大部分油脂和色素, 最后再经活性炭固相柱净化; 测定方法则采用 GC-MS 法。

3.8 免疫亲和色谱(IAC)

免疫亲和色谱技术是一种将免疫反应与色谱分析方法相结合的分析方法, 是基于免疫反应的基本原理, 利用色谱的差速迁移理论, 实现样品分离的一种分离净化方法。分析时, 把抗体固定在适当的担体上, 样品中待测组分利用与固定相上的抗体发生抗原-抗体结合反应而被保留在柱上, 再用适当溶剂洗脱下来, 达到净化和富集目的, 具有高度的选择性。

2004 年, Park 等^[88]采用酶联免疫法对农产品中的拟除虫菊酯进行了测定。测定品种为氯氰菊酯和氯菊酯。直接稀释提取液以减少基质干扰, 并用 GC-MS 进行了确认。

2007 年, Walz 等^[89]采用酶联免疫法测定了农产品中有机磷和氨基甲酸酯类杀虫剂。

2009 年-2010 年, Sun 等^[90-91]采用酶联免疫法测定了农产品中甲萘威和速灭威残留, 还对基质效应进行了探讨。

3.9 分散固相萃取(Dispersive SPE)

分散固相萃取技术的特点包括: 快速, 方法的前处理十分快捷, 分散固相萃取方法省去了使用固相萃取净化时的预处理、上样、洗脱等步骤; 简便, 前处理方法只需要一步提取, 一步净化, 快速浓缩, 整个操作过程简单易行; 成本低, 前处理设备简单, 无须额外添置, 分散固相萃取法只需要极少量的固相萃取吸附剂即可达到良好的净化效果; 净化效果好, 回收率高, 分析保护剂的使用, 减少了仪器系统活性对农药的吸附; 安全, 每个样品只需少量乙腈, 减少了有机溶剂的用量, 分散固相萃取方法也节省了大量的溶剂, 降低了成本, 减轻了环境污染, 有益于分析人员身体健康。

2003 年, Lehotay 等^[92-94]对建立一种 QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe)的方法进行了系列研究, 采用乙腈做提取剂, 用 $MgSO_4$ 和 NaCl 盐析后, 用含有 PSA 的 dispersive-SPE 净化, GC-MS 和 LC-MS/MS 仪对食品中近 200 种农药进行了分析。

2006 年, Diez 等^[95]采用 QuEChERS 前处理方法, 建立了气相色谱-飞行时间质谱(GC-TOF)和液相色谱-串联质谱法测定大麦中除草剂的分析方法。

2011 年, Pareja 等^[96]采用 LC-MS/MS 仪器, 对精米中

的 16 种除草剂进行了研究, 基于 QuEChERS 方法, 优化和评价了 4 种提取和净化步骤, 另外还对应用于精米中的 26 种杀虫剂和杀菌剂进行了评价。

2007 年, Nguyen 等^[97]采用 QuEChERS 前处理方法, 建立了气相色谱-质谱法测定大米中 109 种农药残留方法。

2007 年, Stanislaw^[98]采用 QuEChERS 前处理方法, 建立了气相色谱-串联质谱法测定了粮谷和动物饲料中 122 种农药残留的筛选方法。

2007 年, Leandro 等^[99]采用 UPLC-MS/MS 仪器对谷类儿童食物, 橙, 土豆中的 52 种农药残留进行了测定。采用乙腈提取, QuEChERS 方法净化, 正离子模式测定了 44 种农药, 负离子模式测定了 8 种农药。

2008 年, Nguyen 等^[100]采用 GC-MS 仪器对水稻中的 203 种农药残留进行了测定。分析方法的前处理方法是依据 QuEChERS。

2010 年, Koesukwiwat 等^[101]采用 GC-TOF 仪器, 利用改进的 QuEChERS 方法, 对粮谷中的 34 种农药残留进行了分析。

2010 年, Kolberg 等^[102]基于 QuEChERS 前处理方法, 采用配备负化学源的 GC-MS 仪器对干燥样品中 24 种农药残留进行了研究。

在中国, 2008 年, 赵祥梅^[103]采用改良的 QuEChERS 前处理方法, 使用 GC-MS 仪器对多种农药残留在大米基质中自然降解规律进行了研究。

2011 年, 陈其勇等^[104]建立了粮谷中 11 种二硝基苯胺类除草剂残留量的气相色谱-串联质谱测定方法, 样品经乙腈提取, QuEChERS 法净化, 采用 GC-MS/MS 在多反应监测模式下进行了快速分析, 外标法定量。

2012 年, 郭新东等^[105]建立了粮谷中 169 种农药多残留的气相色谱-三重串联四极杆质谱仪的检测方法。样品经改进的 QuEChERS 净化处理, GC-MS/MS 多反应监测方式检测。

2013 年, Hou 等^[106]采用改进的 QuEChERS 前处理方法, GC-MS/MS 测定了大米样品中 124 种农药残留。

4 结语与展望

从粮谷中农药残留检测技术的发展可以看出, 乙腈、丙酮是应用最广泛的提取溶剂; SPE、GPC 和 QuEChERS 方法是最常用的净化技术; GC-MS, GC-MS/MS, LC-MS/MS 仪器对于农药残留测定应用比较普遍; 检测的农药残留品种也在向多农残方向发展。

在日常检测工作中, 一般情况下, 对于含油量较少的粮谷样品, 如小麦, 大米等, 可采用 SPE 方法净化。对于含油量较高, 色素较多的粮谷样品, 如玉米和大豆等可采用 GPC 净化。对于仪器进样和检出限要求不太高的粮谷样品, 可采用 QuEChERS 净化。QuEChERS 技术虽然出现较晚,

但发展迅速, 并且许多科技工作者仍在不断完善和改进, 此技术的应用会更加广泛。

由于粮食种类繁多, 基质成分复杂, 需要测定的农药品种也千差万别, 在进行粮谷中农药残留检测的前处理过程中, 利用每种前处理技术的优点, 开发快速、可靠和实用的前处理检测技术是今后研究的主要方向。

参考文献

- [1] GB/T 5009.19-2003 食品中六六六、滴滴涕残留量的测定[S].
GB/T 5009.19-2003 Determination of BHC and DDT residues in foods [S].
- [2] GB/T 5009.20-2003 食品中有机磷农药残留量的测定[S].
GB/T 5009.20-2003 Determination of organophosphorus pesticide residues in foods [S].
- [3] GB/T 5009.102-2003 植物性食品中辛硫磷农药残留量的测定[S].
GB/T 5009.102-2003 Determination of phoxim pesticide residue in plant foods [S].
- [4] GB/T 5009.103-2003 植物性食品中甲胺磷和乙酰甲胺磷农药残留量的测定[S].
GB/T 5009.103-2003 Determination of methamidophos and acephate pesticide residues in plant foods [S].
- [5] GB/T 5009.104-2003 植物性食品中氨基甲酸酯类农药残留量的测定[S].
GB/T 5009.104-2003 Determination of carbamate pesticide residues in plant foods [S].
- [6] GB/T 5009.106-2003 植物性食品中二氯苯醚菊酯残留量的测定[S].
GB/T 5009.106-2003 Determination of permethrin residues in plant foods [S].
- [7] GB/T 5009.107-2003 植物性食品中二嗪磷残留量的测定[S].
GB/T 5009.107-2003 Determination of diazinon residues in plant foods [S].
- [8] GB/T 5009.110-2003 植物性食品中氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯残留量的测定[S].
GB/T 5009.110-2003 Determination of Cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin residues in plant foods [S].
- [9] GB/T 5009.112-2003 大米和柑桔中喹硫磷残留量的测定[S].
GB/T 5009.112-2003 Determination of quinalphos residues in rice and citrus [S].
- [10] GB/T 5009.113-2003 大米中杀虫环残留量的测定[S].
GB/T 5009.113-2003 Determination of thiocyclam residues in rice [S].
- [11] GB/T 5009.114-2003 大米中杀虫双残留量的测定[S].
GB/T 5009.114-2003 Determination of bisulap residues in rice [S].
- [12] GB/T 5009.115-2003 稻谷中三环唑残留量的测定[S].
GB/T 5009.115-2003 Determination of tricyclazole residues in rice [S].
- [13] GB/T 5009.126-2003 植物性食品中三唑酮残留量的测定[S].
GB/T 5009.126-2003 Determination of triadimefon residues in plant foods [S].
- [14] GB/T 5009.131-2003 植物性食品中亚胺硫磷残留量的测定[S].
GB/T 5009.131-2003 Determination of phosmet residues in plant foods [S].
- [15] GB/T 5009.132-2003 食品中莠去津残留量的测定[S].
GB/T 5009.132-2003 Determination of atrazine residue in food [S].

- [16] GB/T 5009.133-2003 食品中绿麦隆残留量的测定[S].
GB/T 5009.133-2003 Determination of chlorotoluron residue in food [S].
- [17] GB/T 5009.134-2003 大米中禾草敌残留量的测定[S].
GB/T 5009.134-2003 Determination of molinate residues in rice [S].
- [18] GB/T 5009.136-2003 植物性食品中五氯硝基苯残留量的测定[S].
GB/T 5009.136-2003 Determination of pentachloronitrobenzene residues in plant foods [S].
- [19] GB/T 5009.142-2003 植物性食品中吡氟禾草灵、精吡氟禾草灵残留量的测定[S].
GB/T 5009.142-2003 Determination of fluazifop-butyl、fluazifop-p-butyl residues in plant foods [S].
- [20] GB/T 5009.144-2003 植物性食品中甲基异柳磷残留量的测定[S].
GB/T 5009.144-2003 Determination of isofenphos-methyl residues in plant foods [S].
- [21] GB/T 5009.145-2003 植物性食品中有机磷和氨基甲酸酯类农药多种残留的测定[S].
GB/T 5009.145-2003 Determination of organophosphorus and carbamate pesticide multi-residues in plant foods [S].
- [22] GB/T 5009.146-2003 植物性食品中有机氯和拟除虫菊酯类农药多种残留的测定[S].
GB/T 5009.146-2003 Determination of organochlorine and pyrethroid pesticide multi-residues in plant foods [S].
- [23] GB/T 5009.164-2003 大米中丁草胺残留量的测定[S].
GB/T 5009.164-2003 Determination of butachlor residues in rice [S].
- [24] GB/T 5009.165-2003 粮食中 2, 4-滴丁酯残留量的测定[S].
GB/T 5009.165-2003 Determination of 2,4-D butylate residue in food [S].
- [25] GB/T 5009.175-2003 粮食和蔬菜中 2, 4-滴残留量的测定[S].
GB/T 5009.175-2003 Determination of 2,4-D residue in food and vegetables [S].
- [26] GB/T 5009.177-2003 大米中敌稗残留量的测定[S].
GB/T 5009.177-2003 Determination of propanil residues in rice [S].
- [27] GB/T 5009.180-2003 稻谷、花生仁中恶草酮残留量的测定[S].
GB/T 5009.180-2003 Determination of oxadiazon residues in rice and peanut [S].
- [28] GB/T 5009.130-2003 大豆及谷物中氟磺胺草醚残留量的测定[S].
GB/T 5009.130-2003 Determination of fomesafen residues in bean and grain [S].
- [29] GB/T 5009.135-2003 植物性食品中灭幼脲残留量的测定 [S].
GB/T 5009.135-2003 Determination of chlorbenzuron residues in plant foods [S].
- [30] GB/T 5009.147-2003 植物性食品中除虫脲残留量的测定[S].
GB/T 5009.147-2003 Determination of diflubenzuron residues in plant foods [S].
- [31] Pardue JR. Multiresidue method for the chromatographic determination of triazine herbicides and their metabolites in raw agricultural products [J]. J Aoac Int, 1995, 78(3): 856–862.
- [32] Niessner G, Buchberger W, Bonn GK. Rapid multiresidue screening method for the determination of pesticides in plant materials [J]. J Chromatogr A, 1996, 737(2): 215–222.
- [33] Lagana A, Dascenzo G, Fago G, *et al.* Determination of organophosphorus pesticides and metabolites in crops by solid-phase extraction followed by liquid chromatography diode array detection [J]. Chromatogr, 1997, 46(5-6): 256–264.
- [34] Ock KC, Hee GK, Myung HK. Multiresidue method for the determination of pesticides in Korean domestic crops by gas chromatography/mass selective detection [J]. J Aoac Int, 2003, 86(4): 823–831.
- [35] Colume A, Cardenas S, Gallego M, *et al.* Journal of Chromatography Selective enrichment of 17 pyrethroids from lyophilised agricultural samples [J]. J Chromatogr A, 2001, 912(1): 83–90.
- [36] Kondo H, Amakawa E, Sato H, *et al.* Multiresidue analysis of pesticides in agricultural products by GC/MS, GC-ECD and GC-FTD using acetone extraction and clean-up with mini-columns [J]. J Food Hyg Soc Japan, 2003, 44, (3): 161–167.
- [37] Saito Y, Kodama S, Matsunaga A, *et al.* Multiresidue determination of pesticides in agricultural products by gas chromatography/mass spectrometry with large volume injection [J]. J Aoac Int, 2004, 87(6): 1356–1367.
- [38] Watanabe E, Baba K, Eun H. Simultaneous determination of neonicotinoid insecticides in agricultural samples by solid-phase extraction cleanup and liquid chromatography equipped with diode-array detection [J]. J Agric Food Chem, 2007, 55(10): 3798–3804.
- [39] Masahiro O, Satoshi T, Yoko K, *et al.* Simultaneous analysis of 260 pesticide residues in agricultural products by gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry [J]. J Aoac Int, 2007, 90(4): 1165–1179.
- [40] Takatori S, Okihashi M, Okamoto Y, *et al.* A rapid and easy multiresidue method for the determination of pesticide residues in vegetables, fruits, and cereals using liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. J Aoac Int, 2008, 91(4): 871–883.
- [41] Jeannette K, Lutz A. Applicability of gradient liquid chromatography with tandem mass spectrometry to the simultaneous screening for about 100 pesticides in crops [J]. J Aoac Int, 2003, 86(5): 1015–1037.
- [42] 侯圣军, 陈丹丹, 李翔, 等. 气相色谱/质谱-选择离子检测法同时测定大米中的 25 种持久性有机污染物[J]. 色谱, 2005, 23(3): 229–233.
Hou HJ, Chen DD, Li X, *et al.* Simultaneous determination method of 25 kinds of persistent organic pollutants by gas chromatography/mass spectrometry-selected ion monitor [J]. Chin J Chromatogr, 2005, 23(3): 229–233.
- [43] 马育松. 粮食中农药多残留的分析[D]. 保定: 河北大学, 2005.
Ma YS. Analysis of pesticide multi-residues in food [D]. Baoding: Hebei University, 2005.
- [44] 张敬波. 粮谷中三嗪除草剂多残留检测方法的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2006.
Zhang JB. Research of triazine herbicides residues in grain [D]. Dalian: Dalian Science and Engineering University, 2006.
- [45] 胡贝贞. 粮谷中氨基甲酸酯类农药残留的高效液相色谱-串联质谱测定方法研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
Hu BZ. Research of carbamate pesticide Residues in grain by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
- [46] 陈笑梅, 胡贝贞, 刘海山, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定粮谷中 9 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 分析化学, 2007, 35(1): 106–110.
Chen XM, Hu BZ, Liu HS, *et al.* Determination of 9 kinds of carbamate pesticide residues in grain by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method [J]. Chin J Anal Chem, 2007, 35(1): 106–110.
- [47] 谢丽琪, 蓝芳, 林黎, 等. 气相色谱-质谱法测定粮谷及油籽中多种酰胺类除草剂残留量[J]. 分析测试学报, 2007, 26(3): 365–367.

- Xie LQ, Lan F, Lin L, *et al.* Determination several amide herbicide residues in grains and oil seeds by gas chromatography-mass spectrometry method [J]. *J Instrum Anal*, 2007, 26(3): 365–367.
- [48] 陈跃, 卢晓宇, 赵汗青, 等. 气相色谱-质谱联用法对农产品中 8 种种衣剂农药残留的同时测定 [J]. *分析测试学报*, 2008, 27(10): 1084–1087.
- Chen Y, Lu XY, Zhao HQ, *et al.* Simultaneous determination of 8 kinds of coating agents residues by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2008, 27(10): 1084–1087.
- [49] Xu XL, Li L, Zhong WK, *et al.* Multi-residue analysis of 205 crop pesticides using mini-solid phase extraction-large volume injection-GC-MS [J]. *Chromatogr* 2009, 70(1/2): 173–183.
- [50] 姜兆兴, 李刚, 王智亮. 粮谷中 12 种有机氯农药气相色谱/质谱同时测定方法 [J]. *食品科技*, 2010, 35(7): 275–279.
- Jiang ZX, Li G, Wang ZL. Simultaneous determination method of 12 kinds of organochlorine pesticides in grains by gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Food Sci Technol*, 2010, 35(7): 275–279.
- [51] 徐生坚, 曹慧, 陈小珍. 超高效液相色谱-串联质谱法测定粮谷中 6 种植物生长调节剂残留 [J]. *食品科学*, 2013, 34(18): 218–222.
- Xu SJ, Cao H, Chen XZ. Determination of 6 kinds of plant growth regulator residues in grain by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2013, 34(18): 218–222.
- [52] Djozan D, Tahmineh B. Preparation and evaluation of solid-phase micro-extraction fibers based on monolithic molecularly imprinted polymers for selective extraction of diacetylmorphine and analogous compounds Multi-residue analysis of 205 crop pesticides using mini-solid phase extraction-large volume injection-GC-MS [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1166: 16–23.
- [53] Djozan D, Ebrahimi B. Preparation of new solid phase micro extraction fiber on the basis of atrazine-molecular imprinted polymer: application for GC and GC/MS screening of triazine herbicides in water, rice and onion [J]. *Anal Chim acta*, 2008, 616 (2): 152–159.
- [54] Djozan D, Mahkam M, Ebrahimi B. Preparation and binding study of solid-phase microextraction fiber on the basis of ametryn-imprinted polymer application to the selective extraction of persistent triazine herbicides in tap water, rice, maize and onion [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216: 2211–2219.
- [55] Djozan D, Ebrahimi B, Mahkam M, *et al.* Evaluation of a new method for chemical coating of aluminum wire with molecularly imprinted polymer layer. Application for the fabrication of triazines selective solid-phase microextraction fiber [J]. *Anal Chim Acta*, 2010, 674: 40–48.
- [56] 李文超, 王永花, 孙成, 等. 分子印迹技术与固相微萃取技术联用的研究进展 [J]. *环境化学*, 2011, 30(9): 1663–1671.
- Li WC, Wang YH, Sun C, *et al.* Research progress of Molecular Imprinting technology coupled with solid-phase Microextraction [J]. *Environ Chem*, 2011, 30(9): 1663–1671.
- [57] King JW, Hopper ML, Luchtefeld RG, *et al.* Optimization of experimental conditions for the supercritical carbon dioxide extraction of pesticide residues from grains [J]. *J Aoac Int*, 1993, 76 (4): 857–864.
- [58] Obana H, Kikuchi K, Okihashi M, *et al.* Determination of Organophosphorus Pesticides in Foods Using an Accelerated Solvent Extraction System [J]. *Anal*, 1997, 122: 217–220.
- [59] Obana H, Okihashi M, Hori S. Automated analysis of organophosphorus pesticide residues in foods using supercritical fluid extraction [J]. *J Food Hyg Soc Japan*, 1998, 39: 172–177.
- [60] Obana H, Kazuhiko K, Okihashi M, *et al.* Multiresidue analysis of pesticides in vegetables and fruits using a high capacity absorbent polymer for water [J]. *Anal*, 1999, 124: 1159–1165.
- [61] Obana H, Akutsu K, Okihashi M, *et al.* Multiresidue analysis of pesticides in vegetables and fruits using two-layered column with graphitized carbon and water absorbent polymer [J]. *Anal*, 2001, 126: 1529–1534.
- [62] Yoshii K, Tsumura Y, Nakamura Y, *et al.* Multiresidue analysis of various kinds of pesticides in cereals by SFE, GC and HPLC [J]. *J Food Hyg Soc Japan*, 1999, 40 (1): 68–74.
- [63] Yoshii K, Okada M, Tsumura Y, *et al.* Supercritical-fluid extraction of ten chloracetanilide pesticides and pyriminobac-methyl in crops: comparison with Japanese Bulletin method [J]. *J Aoac Int*, 1999, 82(5): 1239–1246.
- [64] Kim DH, Heo GS, Lee DW. Determination of organophosphorus pesticides in wheat flour by supercritical fluid extraction and gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection [J]. *J Chromatogr A*, 1998, 824(1): 63–70.
- [65] Norman KNT, Panton SHW. Supercritical-fluid extraction and quantitative determination of organophosphorus pesticide residues in wheat and maize using gas chromatography with flame photometric and mass spectrometric detection [J]. *J Chromatogr A*, 2001, 907(1–2): 247–255.
- [66] Aguilera A, Rodriguez M, Brotons M, *et al.* Evaluation of supercritical fluid extraction/aminopropyl solid-phase "in-line" cleanup for analysis of pesticide residues in rice [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(24): 9374–9382.
- [67] Papadakis EN, Vryzas Z, Papadopoulou-Mourkidou E. Rapid method for the determination of 16 organochlorine pesticides in sesame seeds by microwave-assisted extraction and analysis of extracts by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1127(1–2): 6–11.
- [68] Chen L, Ding L, Jin, H. The determination of organochlorine pesticides based on dynamic microwave-assisted extraction coupled with on-line solid-phase extraction of high-performance liquid chromatography [J]. *Anal Chim Acta*, 2007, 589(2): 239–246.
- [69] Chamberlain SJ. Determination of multi-pesticide residues in cereals, cereal products and animal feed using gel-permeation chromatography [J]. *Anal*, 1990, 115(9): 1161–1165.
- [70] Tuinstra LGMT, Povel FR, Roos AH. Multi-matrix-multi-pesticide method for agricultural products [J]. *J Chromatogr A*, 1991, 552(1–2): 259–264.
- [71] Stan HJ, Linkerhagner M. Pesticide residue analysis in foodstuffs applying capillary gas chromatography with atomic emission detection State-of-the-art use of modified multimethod S19 of the Deutsche Forschungsgemeinschaft and automated large-volume injection with programmed-temperature vaporization and solvent venting [J]. *J Chromatogr A*, 1996, 750: 369–390.
- [72] Stan HJ. Pesticide residue analysis in foodstuffs applying capillary gas chromatography with mass spectrometric detection: State-of-the-art use of modified DFG-multimethod S19 and automated data evaluation [J]. *J Chromatogr A*, 2000, 892: 347–377.
- [73] Ueno E, Oshima H, Saito I, *et al.* Multiresidue analysis of pesticides in food using acetonitrile extraction, gel Permeation chromatography and mini-column, and dual-column GC-ECD [J]. *J Food Hyg Soc Japan*, 2000, 41 (3): 178–187.

- [74] Ueno E, Oshima H, Saito I, *et al.* Multiresidue analysis of organophosphorus pesticides in vegetables and fruits using dual-column GC-FPD, NPD [J]. *J Food Hyg Soc Japan*, 2001, 42(6): 385–393.
- [75] Ueno E, Oshima H, Saito I, *et al.* Multiresidue analysis of nitrogen-containing and sulfur-containing pesticides in agricultural products using dual-column GC-NPD, FPD [J]. *J Food Hyg Soc Japan*, 2002, 43 (2): 80–89.
- [76] Ueno E, Oshima H, Saito I, *et al.* Multiresidue analysis of pesticides in agricultural products by GC-ECD after GPC and graphitized carbon column cleanup [J]. *J Food Hyg Soc Japan*, 2004, 45(4): 212–217.
- [77] Ueno E, Oshima H, Saito I, *et al.* Multiresidue analysis of pesticides in vegetables and fruits by gas chromatography/mass spectrometry after gel permeation chromatography and graphitized carbon column cleanup [J]. *J Aoac Int*, 2004, 87(4): 1003–1015.
- [78] Ueno E, Oshima H, Saito I, *et al.* Determination of nitrogen and phosphorus-containing pesticide residues in vegetables by gas chromatography with nitrogen-phosphorus and flame photometric detection after gel Permeation chromatography and a two-step minicolumn cleanup [J]. *J Aoac Int*, 2003, 86(6): 1241–1251.
- [79] Antoniuk PM, Stroher KDI, Wickert C, *et al.* High resolution gel permeation chromatography followed by GC-ECD for the determination of pesticide residues in soybeans [J]. *Chromatogr*, 2009, 69(3–4): 237–241.
- [80] 董振霖, 赵守成, 卫峰, 等. 粮谷中除草剂残留的甲基衍生化气相色谱法检测[J]. *中国公共卫生*, 2005, 21(7): 881–882.
- Dong ZL, Zhao SC, Wei F, *et al.* Determination of methyl derivative herbicide residues in grain by gas chromatography [J]. *Chin J Public Health*, 2005, 21(7): 881–882.
- [81] Zhang WG, Chu XG, Cai HX, *et al.* Simultaneous determination of 109 pesticides in unpolished rice by a combination of gel permeation chromatography and Florisil column purification, and gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Rapid Commun Mass Sp*, 2006, 20(4): 609–617.
- [82] 贾玮, 凌云, 郝静, 等. 在线凝胶渗透色谱串联气相色谱-质谱快速测定粮谷及油料作物中 29 种农药残留[J]. *分析测试学报*, 2012, 31(10): 1217–1222.
- J W, Ling Y, Hao J, *et al.* Rapid determination of 29 kinds of pesticides residues in grains and oilseeds by Online gel permeation chromatography with gas chromatography -mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2012, 31(10): 1217–1222.
- [83] Tsochatzis ED, Menkisoglu-Spiroudi U, Karpouzias DG, *et al.* A multi-residue method for pesticide residue analysis in rice grains using matrix solid-phase dispersion extraction and high-performance liquid chromatography-diode array detection [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2010, 397(6): 2181–2190.
- [84] 侯圣军. 基质固相萃取-气相色谱法测定大米中有机氯农药残留和基质固相分散-气相色谱法测定拟除虫菊酯类农药残留[D]. 北京: 中国农业大学, 2006.
- Hou SJ. Determination of organochlorine pesticide residues in rice by matrix solid phase extraction-gas chromatography and matrix solid phase disperse-gas chromatography[D]. Beijing: China Agricultural University, 2006.
- [85] Guo B, Huang ZQ, Wang ML, *et al.* Simultaneous direct analysis of benzimidazole fungicides and relevant metabolites in agricultural products based on multifunction dispersive solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(29): 4796–4807.
- [86] Pang GF, Liu YM, Fan CL, *et al.* Simultaneous determination of 405 pesticide residues in grain by accelerated solvent extraction then gas chromatography-mass spectrometry or liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2006, 384: 1366–1408.
- [87] 王明泰, 牟俊, 吴剑, 等. GC-MS 法测定粮谷及油料中 55 种有机磷农药残留量[J]. *分析实验室*, 2006, 25(11): 110–117.
- Wang MT, Mu J, Wu J, *et al.* Determination of 55 kinds of organophosphorus pesticide residues in grains and oilseeds by GC-MS [J]. *Chin J Anal Lab*, 2006, 25(11): 110–117.
- [88] Park EK, Kim JH, Gee SJ, *et al.* Determination of pyrethroid residues in agricultural products by an enzyme-linked immunosorbent assay [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(18): 5572–5576.
- [89] Walz I, SchwacWK. Multienzyme inhibition assay for residue analysis of insecticidal organophosphates and carbamates [J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55(26): 10563–10571.
- [90] Sun JW, Liu B, Zhang Y, *et al.* Development of an enzyme-linked immunosorbent assay for metolcarb residue analysis and investigation of matrix effects from different agricultural products [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2009, 394(8): 2223–2230.
- [91] Sun JW, Dong TT, Zhang Y, *et al.* Development of enzyme linked immunoassay for the simultaneous detection of carbaryl and metolcarb in different agricultural products [J]. *Anal Chim Acta*, 2010, 666(1-2): 76–82.
- [92] Lehotay SJ, Mastovska K, Schenck FJ. New developments in the quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe approach to pesticide residue analysis [C]. 225th ACS National Meeting, 2003.
- [93] Mastovska K, Lehotay SJ, Stajnbaher D, *et al.* Fast and easy multiresidue 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.
- [94] Lehotay SJ, Mastovska K. Laster developments in the “quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe” (Quechers) method for chemical residues in food [C]. 228th ACS National Meeting, 2004.
- [95] Diez C, Traag WA, Zommer P, *et al.* Comparison of an Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” Method with Classical Multi-Residue Methods for the Extraction of Herbicide Residues in Barley Samples [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1131: 11–23.
- [96] Pareja L, Cesio V, Heinzen H, *et al.* Evaluation of various QuEChERS based methods for the analysis of herbicides and other commonly used pesticides in polished rice by LC-MS/MS [J]. *Talanta*, 2011, 83(5): 1613–1622.
- [97] Nguyen TD, Lee BS, Lee BR, *et al.* A Multiresidue Method for the Determination of 109 Pesticides in Rice using the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) Sample Preparation Method and Gas Chromatography/Mass Spectrometry with Temperature Control and Vacuum Concentration [J]. *Rapid Commun Mass Sp*, 2007, 21: 3115–3122.
- [98] Stanislaw WJ. Development of a multi-residue screening method for the determination of pesticides in cereals and dry animal feed using gas chromatography–triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. *Chromatogr A*, 2007, 1165: 200–212.
- [99] Leandro CC, Hancock P, Fussell RJ, *et al.* Ultra-performance liquid chromatography for the determination of pesticide residues in foods by tandem

- quadrupole mass spectrometry with polarity switching [J]. J Chromatogr A, 2007, 1144(2): 161–169.
- [100] Nguyen TD, Han EM, Seo MS, *et al.* A multi-residue method for the determination of 203 pesticides in rice paddies using gas chromatography/mass spectrometry [J]. Anal Chim Acta, 2008, 619(1): 67–74.
- [101] Koesukwiwat U, Lehotay SJ, 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.
- [102] Kolberg DI, Prestes OD, Adaime MB, *et al.* Development of a fast multi-residue method for the determination of pesticides in dry samples (wheat grains, flour and bran) using QuEChERS based method and GC-MS [J]. J Food Chem, 2011, 15(4): 1436–1442.
- [103] 赵祥梅. 改良 QuEChERS 法/GC-MS 检测大米农药多残留技术的研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2008.
- Zhao XM. Study on the detection technology of pesticide multi-residues in rice by modified QuEChERS method/GC-MS [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2008.
- [104] 陈其勇, 葛宝坤, 韩红芳, 等. 粮谷中 11 种二硝基苯胺类除草剂残留量的气相色谱-串联质谱法测定 [J]. 分析测试学报, 2011, 30(5): 573–576.
- Chen QY, Ge BK, Han HF, *et al.* Determination of 11 kinds of dinitroaniline herbicides residues in grain by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2011, 30(5): 573–576.
- [105] 郭新东, 冼燕萍, 罗海英, 等. 气相色谱-三重串联四极杆质谱法测定粮谷中 169 种农药的残留量 [J]. 现代食品科技, 2012, 28(6): 695–702.
- Guo XD, Xian YP, Luo HY, *et al.* Determination of 169 kinds of pesticide residues in grain by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Modern Food Sci Technol, 2012, 28(6): 695–702.
- [106] Hou X, Han M, Dai X, *et al.* A multi-residue method for the determination of 124 pesticides in rice by modified QuEChERS extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Chem, 2013, 138(2–3): 1198–1205.

(责任编辑: 赵静)

作者简介

刘永明, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测技术研究。
E-mail: qhdciqlym@aliyun.com

曹彦忠, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测技术研究。
E-mail: qhdciq@aliyun.com