

辛辣食物中农药残留检测方法研究- 第1部分: 研究进展

肖珊珊*, 董振霖, 代 弟, 庞艳华, 徐 静, 李 军, 赵红玲, 曹际娟
(辽宁出入境检验检疫局, 大连 116001)

摘 要: 辛辣类食物作为显著味道特色的食物和调味品, 普遍为世界各国人们所喜爱。这类作物在种植过程中难免使用农药, 其特殊的化学成分会对农药残留检测产生严重干扰。本文对国内外辛辣食物中农药残留检测的净化方法和检测手段进行综述, 提取与净化方法主要有固相萃取法、分散固相萃取法、分子印迹固相萃取法、凝胶净化法、微波热处理法、顶空固相微萃取法、搅拌棒萃取法等, 分析方法有气相色谱法、气相色谱-质谱法、液相色谱法、液相色谱-质谱法、激光拉曼光谱法等。本文为今后辛辣食物中农药残留分析研究提供参考。

关键词: 辛辣食物; 农药残留; 分析方法; 固相萃取

Research on analytical methods of pesticide residues in spicy food-part 1: progress

XIAO Shan-Shan*, DONG Zhen-Lin, DAI Di, PANG Yan-Hua, XU Jing, LI Jun,
ZHAO Hong-Ling, CAO Ji-Juan

(Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dalian 116001, China)

ABSTRACT: As a distinctive flavor of food and spices, spicy food is popular in all countries around the world. The food inevitably uses a variety of pesticides, and the special chemical composition in it will be a serious disturbance for pesticide residue detection. In this paper, the purification methods and analysis methods of pesticide residues in spicy food were reviewed. Extraction and purification methods are mainly solid phase extraction (SPE), dispersive solid-phase extraction, molecularly imprinted solid-phase extraction, gel purification method, microwave heating method, headspace solid phase micro extraction and stirring rod extraction method etc.. The analysis methods include of gas chromatography (GC), gas chromatography - tandem mass spectrometry (GC-MS/MS), liquid chromatography (LC), liquid chromatography - mass spectrometry (LC-MS) and laser Raman spectrum method. This paper provides reference for the analysis of pesticide residues in spicy food in the future.

KEY WORDS: spicy food; pesticide residues; analytical method; solid phase extraction

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2014IK113、2015IK169、2015IK166)

Fund: Supported by the National Quality Inspection Administration Science and Technology Planning Project (2014IK113, 2015IK169, 2015IK166)

*通讯作者: 肖珊珊, 博士, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: xiao_shan_shan@163.com

*Corresponding author: XIAO Shan-Shan, Ph.D, Technical Center of Liaoning Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, No.60, Changjiang East Road, Dalian 116001, China. E-mail: xiao_shan_shan@163.com

1 引言

辛辣食物是指有尖锐而强烈刺激性气味的食物, 人们经常吃的有辣椒、韭菜、洋葱、蒜台、蒜、葱、姜、花椒、胡椒等。辛辣食物作为显著特色的食物和调味品, 普遍为世界各国人们所喜爱, 特别在中国、韩国和日本等国家, 是餐桌上不可缺少的。我国是辛辣类食品原料的生产大国, 全球辣椒种植面积约 5500 万亩, 仅在中国即高达 2300 万亩左右, 是世界上第一辣椒生产国和主要消费国, 也是辣椒出口最多的国家之一^[1]。

在辣椒中, 辣椒素(Capsaicin)是引起辛辣味的主要化学物质, 其含量在 0.2~1.0%。鲜姜的辣味成分是一类邻甲氧基酚基烷酮, 其中最具活性的为 6-姜醇。鲜姜经干燥储存, 6-姜醇会脱水生成更为辛辣的姜酚类化合物; 当姜受热时, 6-姜醇裂解生成姜酮, 其辛辣味较为缓和。蒜的主要辣味成分为蒜素、二烯丙基二硫化物、丙基烯丙基二硫化物 3 种, 其中蒜素的生理活性最大。当蒜的组织细胞被破坏后, 蒜素被还原生成有刺激性气味的二烯丙基二硫化物等。葱的主要辣味成分则是二正丙基二硫化物和甲基正丙基二硫化物^[2]。洋葱、韭菜的辣味物质主要为硫化丙烯。

含硫的蔬菜在样品制备过程中释放出硫化物, 这些硫化物与有机磷和有机氯类农药性质相近, 不易除去, 基质干扰严重。而加工的辣味食品如辣椒酱, 除本身的杂质外还含有、其他调味品、多种添加剂等大量不确定的干扰物质。因此辛辣食品在农残检测中对前处理要求极高、分析速度慢, 且结果易受影响, 是公认的农残分析领域中最难分析的样品^[3]。本文对国内外辛辣食物的农药残留检测技术进行总结和归纳, 包括液液萃取、固相萃取、分散固相萃取、微波热处理、分子印迹法、基质分散固相萃取等样品提取与净化方法, 以及气相色谱、气相色谱-质谱、液相色谱、液相色谱-质谱、激光拉曼光谱法、酶抑制法等分析方法, 以期对今后辛辣食品中的农残检测提供参考。

2 提取与净化方法

2.1 溶剂直接提取

在辛辣食品中农残分析提取溶剂多为乙腈、乙酸乙酯。吴先伟等^[4]采用乙腈在氯化钠作用下提取大蒜样品中 17 种有机氯农药, 气相色谱-质谱/质谱法检测, 定量限可达 5 ng/mL。邻苯二甲酸酯(phthalic acid ester, PAEs)类作为塑化剂会残留在加工食品中, 耿平等^[5]用乙腈提取辣椒油中 16 种 PAEs, 冷冻离心后 GC-MS 法检测。溶剂直接提取操作十分简便、快捷, 但对检测方法有一定要求, 如采用气相色谱法需配合调节进样口与压力程序^[6], 或采用氮磷检测器(nitrogen phosphorus detector, NPD)^[7]。

2.2 液液萃取法

液液萃取法是经典提取方法之一, 萃取溶剂多样, 适用范围广泛。高志杰^[8]采用 10%硫酸溶液提取、丙酮-正己烷(1:1, V:V)液液萃取, GC 测定了韭菜中的五氯硝基苯。金春洁等^[9]采用乙腈-正己烷液液萃取净化, 测定油辣椒中有机氯残留, 检出限 0.0125~1.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均回收率 70.6%~106.0%。

2.3 热处理法

辛辣物质中的含硫类化合物是产生基质干扰的主要原因。这类蔬菜富含蒜氨酸类物质(烷基硫代半胱氨酸及其亚砷类化合物)及其活性酶, 在完整的细胞内, 酶与底物是分隔存在的, 细胞受损伤后酶作用于底物, 产生丙酮酸、氨及包括蒜素在内的含硫类化合物。钝化样品中的活性酶, 可有效地消除高背景干扰, 加热处理会使酶失活从而抑制硫化物的产生^[10]。可加热提取溶剂^[11], 也可先加热样品后提取^[12]。热处理法中通常采用微波热处理, 微波炉条件、样品颗粒大小及量的多少对消除干扰至关重要。研究表明, 洋葱样品在 720 W 功率下, 对表面积小于 50 cm^2 且样品量小于 50 g 的样品微波处理 30 s 即可很好的消除干扰, 对表面积大于 50 cm^2 且样品量小于 50 g 的样品微波处理 50 s 可以达到满意效果^[13]。

2.4 磷酸酸化法

磷酸也可以钝化辛辣食品中的活性酶, 从而抑制硫化物的产生, 实现降低基质干扰的目的。磷酸酸化法常结合固相萃取^[14,15]、QuEChERS 法使用^[16]。周华等^[14]提取韭菜样品时加入磷酸溶液阻止硫化物的产生, 再用石墨化炭黑/氨基柱(Carb/NH₂)去除色素与脂肪酸, 检测 27 种有机磷农药, 净化效果好, 检测限 0.001~0.015 mg/kg 。研究表明, 葱、蒜等样品在粉碎前经磷酸预处理其消除干扰效果优于微波法^[10], 但磷酸过多可能造成部分农药分解, 导致回收率降低^[16]。

2.5 凝胶渗透色谱法

凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, GPC)因其简便、快捷、优良的耐用性在农药残留分析中有着广泛的应用。高美佳等^[17]采用乙腈提取、凝胶渗透色谱与 Carb/NH₂ 柱净化, 检测葱中敌敌畏等 41 种农残, 净化效果优于单独使用凝胶渗透色谱法和固相萃取法。刘双会等^[18]采用 GPC 净化去除大分子色素和杂质、Carb/NH₂ 净化, 检测干辣椒中有机磷和拟除虫菊酯类农药, 净化效果显著。

2.6 固相萃取法

固相萃取(solid phase extraction, SPE)是农兽药残留分析中常用的样品净化方法, 它利用固相填料对目标物的吸附作用, 使目标物与基质及干扰物分离, 达到除杂净化的目的。石墨化炭黑柱(graphitized carbon blacks, GCB)^[19,20]、

Oasis-MCX柱^[21]、HLB柱^[22]、C₁₈柱^[23]、硅胶柱^[24]、Carb/NH₂柱^[17,18,25,26]在辛辣物质的农药残留检测中较为常用。相关研究表明,HLB柱上样量远大于C₁₈,具有更佳的耐用性^[22]。特殊材料的诞生使更佳有利于样品的净化,如具有玻璃柱体的Welchrom BRP柱可避免塑料材质对油性样的污染^[27],新型固相萃取柱Cleanert TP除色素效果优异^[28]。

近年来,微型、绿色以成为样品制备技术的重要发展方向,固相微萃取(solid phase micro-extraction, SPME)技术所需设备简单、样品消耗量少,而且具有重现性好、无溶剂等优点,已经应用在环境和食品分析等领域。SPME在辛辣物质的农药残留检测应用已有相关报道^[29],方法操作十分便捷且不破坏样本。

2.7 搅拌棒吸附萃取法

搅拌棒吸附萃取(stir Bar Sorptive Extraction, SBSE)是Erik Baltussen和Pat Sandra等于1999年提出的一种新型样品前处理技术,具有重现性良好、回收率高、节省溶剂、绿色环保等优势,广泛用于食品、环境和生物样品分析的前处理。倪永付等^[30]采SBSE法提取大蒜中苯霜灵、扑灭津、哒螨灵和吡螨胺,4种农药检出限为0.005 mg/kg,平均回收率85.8~96.1%。此外,SBSE在三唑磷^[31]和烯酰吗啉^[32]残留检测中的应用也有报道。

2.8 分散固相萃取法

分散固相萃取法(dispersive solid-phase extraction, DSPE)是一种简便、快速、高效、经济的样品前处理技术,利用直接在试样的提取液中加入的吸附剂对基质中干扰杂质如色素、甾醇、糖类、有机酸等起到吸附作用,达到除杂净化的目的。DSPE法在辛辣食品的农残检测中也有广泛应用^[33-38],常用的吸附剂为PSA(N-正丙基乙二胺)、C₁₈和GCB。苏剑锋等^[3]采用GCB、C₁₈和PSA混合粉末净化,测定了葱、姜、蒜和辣椒酱中66种有机磷农药,GCB、C₁₈和PSA分别用于除色素、吸附油脂和非极性杂质、吸附极性化合物,方法通量高、速度快、操作简便。倪永付等^[39]考察了C₁₈、PSA、GCB和硅胶四种吸附剂对蒜粉中有机磷的净化效果,PSA、GCB和硅胶对目标化合物均有不同程度的吸附,C₁₈对样品净化效果好。Zhu等^[40]考察了PSA、多壁碳纳米管和GCB三种吸附剂对辣椒中227种农残净化效果,结果表明,多壁碳纳米管吸附剂能较好的消除基质干扰且回收率好。

2.9 基质分散固相萃取法

基质分散固相萃取(matrix solid-phase dispersion, MSPD)1989年提出的一种快速样品处理技术,其原理是将涂渍有C₁₈等多种聚合物的担体固相萃取材料与样品一起研磨,将其作为填料装柱,然后用不同的溶剂淋洗得到各种待测物。其优点是浓缩了传统的样品前处理中的样品匀化、组织细胞裂解、提取、净化等过程,不需要进行组织

匀浆、沉淀、离心、pH调节和样品转移等操作步骤,避免了样品的损失。MSPD适用于多种药物的残留分析。Acoasta等^[41]优化了洋葱中多种农药残留检测中基质分散固相萃取法的参数,如吸附剂的类型和用量、吸附反应时间、样品的分散度和洗脱溶剂等,方法定量限为0.01~0.1 mg/kg。

2.9 分子印迹法

分子印迹技术(molecular imprinted technique, MIT)是结合高分子化学、生物学等学科发展起来的一门边缘学科,分子印迹聚合物(molecular imprinted polymer, MIP)可在分子水平上对物质进行选择识别,对特定分子具有特异的选择性。分子印迹固相萃取(molecularly imprinted solid phase extraction, MISPE)已成为固相萃取研究的热点之一。薛敏等^[42]以敌百虫为模板制备敌百虫的分子印迹聚合物(敌百虫-MIP),其对敌百虫的吸附率是非印迹聚合物(NIP)的2.4倍,对韭菜样品中杂质的去除效果明显好于C₁₈固相萃取柱,检测限为0.01 mg/kg。Diavanshir等^[43]利用制备的莠灭净分子印迹聚合物,对洋葱中莠灭净、扑草净等7种除草剂进行检测,检出限为14~95 μg/mL。MISPE极大提高了固相萃取的选择性,但其容量不够大、萃取剂种类有限等,使得该技术在实际应用中受到限制。

其他分离净化技术,如免疫亲和柱^[44]、核酸适配体亲和柱^[45]在辛辣食品的农残检测中也有应用报道。由于辛辣物质基质复杂,在实验中常会多种提取净化方法联合使用,如微波加热法与凝胶渗透色谱法与分散固相萃取法组合^[34],凝胶渗透色谱法与固相萃取法组合^[17,18],分散固相萃取与固相萃取法联用^[38],不同填料类型的固相萃取柱联用^[23]等。各种净化方法处理能力比较见表1。

3 分析方法

辛辣食品中农残检测的方法多种多样,按照分离检测的原理,大致可以分为生物化学法、光谱法和色谱法。

3.1 生物化学法

有机磷和氨基甲酸酯类农药作用原理都是抑制昆虫中枢和周围神经系统中乙酰胆碱酯酶(AChE)的活性,使其不能水解神经传导介质-乙酰胆碱,造成乙酰胆碱的积累,使昆虫中毒死亡。碘化硫代乙酰胆碱在乙酰胆碱酶作用下生成碘化硫代胆碱,碘化硫代胆碱与5,5-二硫代-2,2-二硝基苯甲酸(DTNB)作用生成5-巯基-2-硝基苯甲酸(黄色),根据吸光度值的变化可以判断乙酰胆碱酯酶受到抑制的程度,从而推断残留农药是否超标。桑园园等^[46]采用酶抑制法检测辛辣蔬菜中的异丙威、敌敌畏和甲萘威。

表 1 辛辣食品的前处理方法与回收率
Table 1 Pretreatment methods and recovery in spicy food

序号	提取与净化方法	样品	检测项目	具体操作	检测方法	检出限/mg/kg	回收率/%
1	溶剂直接提取	大蒜 ^[4]	17 种有机氯	乙腈, 匀浆	GC-MS/MS	2.5	-
		辣椒油 ^[5]	16 种 PAEs	乙腈, 振荡	GC-MS	5~20 μg/L	78.1~118.0
		韭菜 ^[6]	13 种有机磷	乙腈, 匀浆	GC-FPD	0.01~0.03	78~115
		蒜、葱 ^[7]	5 种有机磷	乙酸乙酯, 匀浆	GC-FTD	0.005	80~110
2	液液萃取法	韭菜 ^[8]	五氯硝基苯	10%硫酸溶液提取, 丙酮-正己烷液液萃取	GC-ECD	0.000 5	87.6~92.2
		油辣椒 ^[9]	9 种有机氯	乙腈-正己烷	GC-ECD	0.0125~1.25 μg/kg	70.6~106.0
3	热处理法	韭菜 ^[11]	福美双	水浸, 烘干, 甲醇提取	LC-UV	0.052	92.1~103.9
		韭菜 ^[12]	丙线磷等 16 种农药	微波加热, 乙腈提取, Cleanert TPT 柱净化	GC-MS	0.01	84.6~124.2
		韭菜 ^[14]	27 种有机磷	20%磷酸+乙腈, CARB/NH ₂	GC-NPD	0.001~0.015	71.4~119.2
4	磷酸酸化法	脱水洋葱 ^[15]	联苯菊酯等 11 种农药	0.5mol/L 磷酸盐缓冲液+乙腈,	GC-MS	0.02~0.55	71.7~105.1
		蒜 ^[16]	40 种农药	磷酸-乙腈提取, QuEChERS 法净化	LC-MS/MS	0.1~5 μg/kg	70.1~129
5	凝胶渗透色谱法	葱、蒜、韭菜 ^[10]	75 种农药	乙腈提取, C18 净化, 磷酸缓冲液萃取, Carb/NH ₂ 净化	GC-MS	-	70~120(>90%)
		葱 ^[17]	有机磷、有机氯、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯, 41 种	乙腈提取, 凝胶渗透色谱、Carb/NH ₂ 净化	GC-MS	0.004~0.04	60~115
		干辣椒 ^[18]	有机磷、拟除虫菊酯	乙腈提取, 凝胶渗透色谱仪、Carb/NH ₂ 净化	GC-MS	0.01~0.05	71.6~116.4
		韭菜 ^[19]	4 种杀虫剂	乙腈提取, Carb 柱净化	UPLC-MS/MS	0.01	73.8~106.7
6	固相萃取法	辣椒、辣椒制品 ^[21]	金刚烷胺	三氯乙酸-甲醇提取, Oasis MCX 柱净化	LC-MS/MS	0.001~0.005	64.2~98.2
		韭菜 ^[22]	氨基甲酸酯类	乙腈提取, HLB 柱净化	GC-MS/MS	0.8~8.7 μg/kg	94.5~106.3
7	固相微萃取法	辣椒油 ^[27]	14 种邻苯二甲酸酯	乙腈提取, Welchrom BRP 柱净化	GC-MS	0.5~5	75~115
		辣椒 ^[29]	邻苯二甲酸酯	65 μm PDMS/DVB 纤维	GC	<0.12mg/L	83.4~105
		蒜 ^[30]	苯霜灵、扑灭津、哒螨灵、吡螨胺	0.1%乙酸/乙腈提取, 搅拌棒萃取	LC-MS	0.005	85.8~96.1
7	搅拌棒吸附萃取法	蒜、蒜粉 ^[31]	三唑磷	乙腈提取, 搅拌棒萃取	GC	0.0015	71~97
		蒜 ^[32]	烯酰吗啉	乙腈提取 搅拌棒萃取	LC-MS	0.005	74.6~85.5

续表 1

序号	提取与净化方法	样品	检测项目	具体操作	检测方法	检出限/mg/kg	回收率/%
8	分散固相萃取法(DSPE)	葱、姜、蒜 ^[35]	120 种农药	酸性乙酸乙酯-乙腈提取, PSA+活性炭净化	GC-MS/MS	0.002~0.05	40~124
		葱、姜、蒜、辣椒酱 ^[3]	66 种有机磷	乙腈提取, Carb、C18、PSA 粉末联合净化	UPLC-MS	0.01	52~117
		蒜 ^[39]	13 种有机磷	乙腈提取, C18 粉净化	GC-MS/MS	0.005~0.02	70~120
		辣椒 ^[40]	227 种农药	多壁碳纳米管	LC-MS/MS	1.3~13.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$	70~120
9	基质分散固相萃取法	圆葱 ^[37]	134 种农药	乙酸乙酯-乙腈提取, PSA+活性炭净化	GC-MS/MS	0.005~0.1	60.1~120.6
		洋葱 ^[41]	多种农残	C18	LC-MS/MS	0.003~0.03	78.3~120.4
10	分子印迹法(MISPE)	韭菜 ^[42]	敌百虫	敌百虫分子印迹聚合物	LC	0.01	92.7~84.7
		洋葱 ^[43]	莠灭净等 7 种除草剂	莠灭净分子印迹聚合物	GC-MS	14~95 $\mu\text{g}/\text{L}$	
11	免疫亲和柱法	姜 ^[44]	黄曲霉毒素、赭曲霉毒素	甲醇提取, 黄曲霉与赭曲霉的免疫亲和柱净化	LC-FLD	-	70~113
12	核酸适配体亲和柱法	姜粉 ^[45]	赭曲霉毒素	免疫亲和柱	UPLC-FLD	-	85.3~96.8
13	多方法联用	葱、蒜、蒜台、洋葱 ^[34]	咪酰胺等 7 种农药	微波消解, 乙腈提取, 凝胶渗透色谱仪、PSA+NH ₂ 粉净化	LC-MS/MS	0.005~0.02	60~120
		蒜 ^[23]	289 种农药	SPE+SPE	GC-MS	0.01~0.05	

3.2 光谱法

拉曼光谱法是研究化合物分子受光照射后所产生的散射, 散射光与入射光能级差和化合物振动频率、转动频率的关系的分析方法, 是一种快速、绿色、无损的检测分析方法。刘文涵等^[47]选择红辣椒中富含的 β -胡萝卜素的 1444.0 cm^{-1} 作为内标信号, 与甲基毒死蜱本身的 649.4 cm^{-1} 特征拉曼光谱组成相对光谱强度, 线性关系为 $R=0.143V+2.023$, 线性相关系数为 0.9895, 表明利用激光拉曼光谱内标法在特定条件下可用于农药残留的测定。

3.3 色谱法

辛辣食品的农药残留检测方法包括 GC^[6-9,14,24,48]、GC-MS^[5,15,17,18,33]、GC-MS/MS^[4,22,35,36,39]、LC^[12,42,44,45]、LC-MS/MS^[30-32,49]、UPLC-MS/MS^[3,19,20]法。

GC 法分离效率高, 选择性好, 可匹配多种检测器, 适用于多种农药的分析; GC-MS 和 GC-MS/MS 法将 GC

的高分离能力与 MS 的定性能力、高灵敏度相结合, 去除干扰能力强, 更加适合检测复杂基质样品。在辛辣食品的农药残留检测中, GC 检测器除常用的电子捕获检测器(electron capture detector, ECD)、NPD、火焰光度检测器(flame photometric detector, FPD), 一些特殊检测器也有应用, 如微电子捕获检测器^[48]、原子发射检测器。原子发射检测器的灵敏度虽低于 ECD, 但其具有优越的元素选择性, 可更准确的分析食品中的农药残留^[32]。LC-MS/MS 的应用解决了难挥发、大分子、强极性、热稳定性差的化合物的分离和检测。超高效液相色谱(ultra performance liquid chromatography, UPLC)不但提高了 LC-MS/MS 的分析速度, 而且能获得更高的分辨率和灵敏度。HSS T3 C₁₈ 色谱柱在 LC-MS 农药多残留分析中, 对极性大的化合物有良好的保留作用, 从而改善色谱峰的峰形, 有利于进一步的定性和定量分析^[4,21]。色谱法各检测方法比较见表 2。

关于辛辣食品的农药残留检测, 国家标准中仅有

表 2 色谱检测方法比较
Table 2 Comparison of chromatographic detection methods

	选择性比较	灵敏度	仪器成本	可检测农药品种	耐污染程度
GC-FPD	好	高	一般	一般	最耐污染
GC-ECD	好	高	一般	一般	最耐污染
GC-MS/EI	一般	一般	较高	最多	较耐污染
GC-MS/CI	最好	最高	较高	较少	不耐污染
GC-MS/MS-EI	很好	较高	很高	最多	较耐污染
LC、UPLC	一般	一般	一般	少	较耐污染
LC-MS/MS UPLC-MS/MS	很好	很高	最高	最多	不耐污染

《GB/T 23183-2009 辣椒粉》^[50]有检查苏丹红的要求, 农业部关于葱、蒜、洋葱等辛辣食品的相关标准多数要求检测有机磷, 均为引用其他标准, 并不适用于辛辣食物。

4 结语与展望

目前有关辛辣食品中农药残留检测的研究工作, 就前处理方法而言, 热处理法和磷酸酸化法是针对辛辣物质中的特殊干扰物质-含硫化合物的特殊处理方法, 效果明显, 结合其他净化手段能很好的消除基质干扰。由于基质复杂性, 净化性能较好的固相萃取法、分散固相萃取法占有绝对优势, 但固相萃取法存在成本较高的弊端; GPC 净化法在 GC 中应用较多, 但由于其非专属性, 需与其他净化手段如 SPE 法结合使用。分子印迹和免疫亲和法虽然选择性好, 但其成本高、分析样品具有局限性, 不十分适合种类繁多的农残检测。简便、低成本、友好的分散固相萃取和固相微萃取法是发展趋势之一, 新的分离材料、分离技术、多手段联用在复杂基质样品检测中有着举足轻重的作用, 也是检测工作中亟待解决的问题之一。在仪器分析方面, 串联质谱技术以其定性可靠、定量准确、分离能力强、灵敏度高, 能检测痕量水平的残留而成为辛辣物质中农残的首选分析方法。辛辣食品中的农残检测技术有待进一步向简便、易操作、环保的方法发展。

参考文献

- [1] The sixth session of the National Hot Pepper Industry Conference signing a total of 3 billion 740 million RMB [EB/OL]. [2011-8-4]. http://news.cnr.cn/gnxw/201108/t20110804_508327060.shtml.
- [2] 贾洪锋, 张森, 梁爱华, 等. 食品中辣味物质的研究[J]. 中国调味品, 2011, 36(7): 18-20, 30.
Jia HF, Zhang M, Liang AH, *et al.* The progress in the research of pungency components in food [J]. Chin Cond, 2011, 36(7): 18-20, 30.
- [3] 苏剑锋, 赵建晖, 熊刚, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定葱、姜、蒜与辣椒酱中的 66 种有机磷农药残留[J]. 分析测试学报, 2011, 30(10): 1094-1099.
- [4] 吴先伟, 沈军卫, 刘立鹏, 等. GC-MS/MS 测定大蒜中 17 种有机氯农药[J]. 中国仪器仪表, 2012(增刊): 59-61.
Wu XW, Shen JW, Liu LP, *et al.* Determination of 17 kinds of organochlorine pesticides in garlic using GC-MS/MS [J]. Chin Instr (Suppl.): 59-61.
- [5] 耿平兰, 程化鹏, 张倩, 等. GC-MS 法测定辣椒油中 16 种邻苯二甲酸酯[J]. 广州化工, 2013, 41(10): 156-158.
Geng PL, Cheng HP, Zhang Q, *et al.* Detection of 16 kinds of phthalic acid esters in oil peppers by GC-MS [J]. Guangzhou Chem Ind, 2013, 41(10): 156-158.
- [6] 应兴华, 徐霞, 胡敏骏, 等. 毛细管气相色谱法测定韭菜中 13 种有机磷农药残留的研究[J]. 分析测试学报, 2009, 28(10): 1185-1188.
Ying XH, Xu X, Hu MJ, *et al.* Determination of thirteen organophosphate pesticides residue in Chinese chive by capillary gas chromatography [J]. J Inst Anal, 2009, 28(10): 1185-1188.
- [7] 杜红霞, 王文博, 丁蕊艳, 等. 气相色谱法检测大蒜中二甲戊灵的残留量[J]. 化学分析计量, 2006, 15(6): 82-83.
Du HX, Wang WB, Ding RY, *et al.* Determination of penoxalin residue in garlic by gas chromatography [J] Chem Anal met, 2006, 15(6): 82-83.
- [8] 高志杰. 气相色谱法测定韭菜中五氯硝基苯残留研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(4): 635-636.
Gao ZJ. Determination of pentachloronitrobenzene in leek by gas chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2008, 18(4): 635-636.
- [9] 金春洁, 陈文生, 高祥, 等. 油辣椒中有机氯残留量的毛细管气相色谱测定方法[J]. 贵州农业科学, 2013, 41(2): 181-183.
Jin CJ, Chen WS, Gao X, *et al.* Determination of organic chlorine pesticide residues in fired pepper sauce by capillary gas chromatography [J]. Guizhou Agric Sci, 2013, 41(2): 181-183.
- [10] 纪淑娟, 刘长江, 佐藤元昭, 等. 用气-质联用技术检测葱、蒜、韭菜中多种农药残留时试样预处理方法[J]. 理化检验-化学分册, 2006, (42): 914-917.
Ji SJ, Liu CJ, ZUOTENG YZ, *et al.* The method of sample-pre treatment

- in the determination of residual pesticides in onion, garlic, and chives by hyphenation of gas chromatography and mass spectrometry [J]. *Chem Anal Part B*, 2006, (42): 914–917.
- [11] 梅文泉, 黎其万, 黄司思, 等. 加热处理-气相色谱法测定韭菜中有机磷农药残留量[J]. *分析试验室*, 2006, 25(8): 42–44.
Mei WQ, Li QW, Huang SS, et al. Determination of organophosphorus pesticide residues in leeks by chromatography with heat treatment [J]. *Chin J Anal Lab*, 2006, 25(8): 42–44.
- [12] 唐艳, 冯坤, 王莹. 韭菜中的福美双含量的检测和食用方法研究[J]. *沈阳师范大学学报(自然科学版)*, 2015, 33(1): 112–115.
Tang Y, Feng K, Wang Y. Determination of thiram content in Chinese chives and study of edible methods [J]. *J Shenyang Norm Univ (Natl Sci Ed)*, 2015, 33(1): 112–115.
- [13] 郑新华, 包海英, 何桂华, 等. 含辛辣气味蔬菜的多种农药残留的检测[J]. *山东科学*, 2005, 18(4): 18–21, 25.
Zheng XH, Bao HY, He GH, et al. Determination of pesticides residues in the spicy flavour vegetables [J]. *Shand Sci*, 2005, 18(4): 18–21, 25.
- [14] 周华, 汪尤刚, 边天斌. 磷酸处理-气相色谱法测定韭菜中有机磷农药[J]. *中国卫生检验杂志*, 2012, 22(3): 649–650.
Zhou H, Wang YG, Bian TF. Determination of organophosphorus pesticides in leek by phosphoric acid treatment-gas chromatography [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2012, 22(3): 649–650.
- [15] 姚伟琴, 李锋格, 李晓岩, 等. 气相色谱-质谱法同时测定脱水洋葱中 11 种农药残留量的研究[J]. *中国卫生检验杂志*, 2012, 22(5): 1003–1005, 1008.
Yao WQ, Li FM, Li XY, et al. Determination of 11 kinds of pesticide residues in dewatering onions by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2012, 22(5): 1003–1005, 1008.
- [16] 王璐, 罗铭, 贺泽英, 等. 液相色谱-串联质谱法测定大蒜中 40 种农药残留[J]. *理化检验-化学分册*, 2015, 51(12): 1702–1707.
Wang L, Luo M, He ZY, et al. LC-MS/MS determination of 40 pesticide residues in garlic [J]. *Chem Anal Part B*, 2015, 51(12): 1702–1707.
- [17] 高美佳, 李晔, 蔡亦军, 等. 气相色谱-质谱法测定葱中的 41 种农药残留[J]. *中国卫生检验杂志*, 2016, 3(26): 631–635.
Gao MJ, Li Y, Cai YJ, et al. Determination of 41 pesticide residues in shallot by gas chromatography – mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Tec*, 2016, 3(26): 631–635.
- [18] 刘双会, 冯刚, 刘萍, 等. 气相色谱-质谱法检测干辣椒中常用有机磷和拟除虫菊酯类农药的残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(4): 1498–1503.
Liu SH, Feng G, Liu P, et al. Determination of common organophosphorus and pyrethroid pesticide residues in dry chilli by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(4): 1498–1503.
- [19] 罗梅梅, 朱晓丹, 何敏, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测韭菜中 4 种杀虫剂残留[J]. *农药*, 2014, 53(11): 821–824.
Luo MM, Zhu XD, He M, et al. Determination of 4 insecticides residues in leek by ultra-performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Agrochemicals*, 2014, 53(11): 821–824.
- [20] 罗梅梅, 铁柏清, 贺敏, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测韭菜中噻虫嗪及其代谢物噻虫胺[J]. *农药*, 2014, 53(7): 494–496.
Luo MM, Tie BQ, He M, et al. Simultaneous determination of thiamethoxam and clothianidin in leek by UPLC-MS/MS [J]. *Agrochemicals*, 2014, 53(7): 494–496.
- [21] 胡巧茹, 周长鹏, 张玉春, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定辣椒及辣椒制品中金刚烷胺残留[J]. *分析测试学报*, 2014, 33(10): 1184–1188.
Hu QR, ZHOU CP, Zhang YC, et al. Determination of amantadine residues in pepper and pepper products by high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *J Inst Anal*, 2014, 33(10): 1184–1188.
- [22] 金永高, 范建中, 李继革, 等. 固相萃取-三重串联四极杆气相色谱/质谱联用分析韭菜中 8 种氨基甲酸酯农药残留[J]. *中国卫生检验杂志*, 2013, 23(2): 297–300.
Jin YG, Fan JZ, Li JG, et al. Analysis of 8 pesticide residues in chive using solid-phase extraction and gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2013, 23(2): 297–300.
- [23] 苏建峰, 卢声宇, 陈晶, 等. 溶剂转移-气相色谱-质谱法和选择洗脱-气相色谱法测定大蒜中 289 种农药多残留[J]. *色谱*, 2011, 29(7): 643–655.
Sui JF, Lu SY, Chen J, et al. Multi-residue determination of 289 pesticides in garlic by gas chromatography and gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Chin J Chrom*, 2011, 29(7): 643–655.
- [24] 刘宝圣, 吕运开, 郭春海, 等. 气相色谱法检测干辣椒中的 11 种农药残留量[J]. *化学分析计量*, 2011, 20(3): 50–52.
Liu BS, Lv YK, Guo CH, et al. Determination of 11 pesticides residues in dry chilli by gas chromatography [J]. *Chem Anal Met*, 2011, 20(3): 50–52.
- [25] 张群, 刘春华, 吴南村, 等. 气相色谱-串联质谱测定韭菜中的氟氯氰菊酯残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(8): 2512–2517.
Zhang Q, Liu CH, Wu NC, et al. Determination of cyfluthrin pesticide residues in leek by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(8): 2512–2517.
- [26] 侯雪, 易盛国, 韩梅, 等. 串联质谱法检测洋葱中 36 种例行监测农药及其基质效应的探讨[J]. *现代科学仪器*, 2012, (4): 115–118.
Hou X, Yi SG, Han M, et al. Study on detection and matrix effects of 36 routine monitoring pesticides in onion by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Mod Sci Inst*, 2012, (4): 115–118.
- [27] 高雪, 孟冰冰, 刘永. SPE-GC/MS 测定辣椒油中 14 种邻苯二甲酸至[J]. *中国调味品*, 2014, 39(2): 106–109, 114.
Gao X, Meng BB, Liu Y. Study on determination of 14 phthalate acid esters in capsicol by SPE-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin Cond*, 2014, 39(2): 106–109, 114.
- [28] 李莉, 郑尊涛, 孙大利, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定韭菜中 16 种农药残留[J]. *农药学报*, 2011, 13(5): 509–513.
Li L, Zheng ZT, Sun DL, et al. Determination of sixteen pesticide residues in leek by solid phase extraction and gas chromatography with mass spectrum [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2011, 13(5): 509–513.
- [29] 孙海燕, 王炎. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定辣椒根系分泌物中邻苯二甲酸酯类化合物[J]. *理化检验-化学分册*, 2014, 50(4): 447–450.
Sun HY, Wang Y. GC determination of phthalates in exudation from root of hot pepper with head-space SPME [J]. *PTCA(Part B: Chem. Anal.)*, 2014, 50(4): 447–450.
- [30] 倪永付, 朱涛, 朱莉萍, 等. 搅拌棒萃取-LC-MS/MS 法检测大蒜中苯霜灵、扑灭津、哒螨灵及吡蚜胺残留[J]. *食品与发酵科技*, 2016, 52(1): 90–92, 110.
Ni YF, Zhu T, Zhu LL, et al. Determination of benalaxyl, propazine, pyridaben and tebufenpyrad residues in garlic by SBSE combining with LC-MS/MS [J]. *Food Ferm Technol*, 2016, 52(1): 90–92, 110.

- [31] 倪永付, 闫秋成, 朱莉萍, 等. 搅拌棒萃取-气相色谱法检测大蒜及蒜粉中三唑磷残留[J]. 食品工业, 2015, 36(8): 282-284.
Ni YF, Yan QC, Zhu LL, et al. Determination of triazophos residues in garlic and garlic powder by SBSE combining with GC [J]. Food Ind, 2015, 36(8): 282-284.
- [32] 倪永付, 闫秋成, 朱莉萍, 等. 搅拌棒萃取 LC-MS/MS 法检测大蒜中烯酰吗啉残留[J]. 农产品加工, 2015, (7): 65-67.
Ni YF, Yan QC, Zhu LL, et al. Determination of dimethomorph residues in garlic by SBSE combining with LC-MS/MS [J]. Farm Prod Proc, 2015, (7): 65-67.
- [33] 陈健航, 叶瑜霏, 程雪梅, 等. 分散固相萃取-气相色谱-质谱联用法检测葱、韭菜和姜中多种农药残留[J]. 质谱学报, 2011, 32(6): 341-349.
Chen JH, Ye YF, Cheng XM, et al. Determination of pesticide multi-residues in onion, leek and ginger by dispersive solid-phase extraction and GC/MS [J]. J Chin Mass Spec Soc, 2011, 32(6): 341-349.
- [34] 丁葵英, 高彦, 于金玲, 等. 凝胶渗透色谱净化高效液相色谱-串联质谱法检测辛辣蔬菜中咪鲜胺等 7 种农药残留[J]. 检验检疫学刊, 2013, 23(5): 38-43.
Ding KY, Gao Y, Yu JL, et al. LC-MS/MS determination of 7 residual pesticides in spicy flavor vegetables with purification by gel permeation chromatography (GPC) purification [J]. J Insp Quar, 2013, 23(5): 38-43.
- [35] 刘瑜, 蒋施, 徐宜宏, 等. 气相色谱-串联质谱法测定葱、姜、蒜中 120 种农药残留量[J]. 化学通报, 2012, 75(12): 1132-1139.
Liu Y, Jiang S, Xu YH, et al. Simultaneous determination of 120 pesticide residues in green onion, ginger and garlic by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chemistry, 2012, 75(12): 1132-1139.
- [36] 李红. 气相色谱-串联质谱法同时测定洋葱中 29 种农药残留[J]. 农业科技与装备, 2012, 5(215): 56-57, 60.
Li H. Determination of 29 pesticide residues in onion by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Agr Sci Technol Equip, 2012, 5(215): 56-57, 60.
- [37] 周长民, 徐宜宏, 张侃, 等. 气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定圆葱中 134 种农药的多残留[J]. 福建分析测试, 2014, 23(4): 5-15.
Zhu CM, Xu YH, Zhang K, et al. Multi residues simultaneous determination study of 134 pesticides in onion by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Fuj Anal Test, 2014, 23(4): 5-15.
- [38] Jang J, Rahman Md. M, Abd El - Aty AM, et al. Analysis of etoxazole in red pepper after major modification of QuEChERS for gas chromatography-nitrogen phosphorus detection [J]. Biom Chrom, 2014, 28 (6): 767-773.
- [39] 倪永付, 王勇, 闫秋成, 等. 分散固相萃取-GC-MS/MS 法检测蒜粉中 13 种有机磷残留[J]. 食品与发酵科技, 2014, 50(3): 75-78.
Ni YF, Wang Y, Yan QC, et al. Determination of 13 organophosphorus pesticide residues in garlic powder using dispersive solid-phase extraction and GC-MS/MS [J]. Food Ferm Technol, 2014, 50(3): 75-78.
- [40] Zhu YZ, Zhao MA, Feng YN, et al. Multiresidue method for the determination of 227 pesticides in hot pepper (Capsicum annum L.) by liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. J. Sep. Sci, 2014, 37 (20): 2947-2954.
- [41] Acosta RS, Souza CS, Gilberto PE. A simple; efficient and environmentally friendly method for the extraction of pesticides from onion by matrix solid-phase dispersion with liquid chromatography-tandem mass spectrometric detection [J]. Anal Chim Acta, 2010, 678(1): 82-89.
- [42] 薛敏, 王丹, 常晋, 等. 利用分子印迹固相萃取技术净化韭菜中残留的敌百虫[J]. 农药学报, 2012, 14(3): 310-314.
Xue M, Wang D, Chang J, et al. Cleanup of trichlorfon extract from leeks by molecularly imprinted solid phase extraction technique [J]. Chin J Pest Sci, 2012, 14(3): 310-314.
- [43] Djavanshir D, Mehrdad M, Bahram E. 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(12): 2211-2219.
- [44] Trucksess MW, Weaver CM, Oles CJ, et al. Determination of aflatoxins B1, B2, G1, and G2 and ochratoxin A in ginseng and ginger by multitoxin immunoaffinity column cleanup and liquid chromatographic quantitation: collaborative study [J]. AOAC Int J, 2008, 91 (3): 511-523.
- [45] Yang XH, Kong WJ, Hu YC, et al. Aptamer-affinity column clean-up coupled with ultra high performance liquid chromatography and fluorescence detection for the rapid determination of ochratoxin A in ginger powder [J]. J Sep Sci, 2014, 37 (7): 853-860.
- [46] 桑园园, 柴丽娜, 魏朝俊, 等. 酶抑制法检测 4 种辛辣蔬菜农药残留假阳性消除的研究[J]. 中国农学通报, 2009, 25(11): 60-64.
Sang YY, Cai LN, Wei CJ, et al. Study on eliminating false positive results of pesticide residues in four acrid vegetables with enzyme inhibition assay [J]. Chin Agric Sci Bulletin, 2009, 25(11): 60-64.
- [47] 刘文涵, 张丹, 何华丽, 等. 激光拉曼光谱内标法测定红辣椒表面的农药甲基毒死蜱[J]. 光谱实验室, 2012, 29(4): 2059-2062
Liu WH, Zhang D, He LH, et al. Determination of pesticide residue chlorpyrifos methyl on surface of red pepper by laser Raman spectroscopy with internal standard method [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2012, 29(4): 2059-2062.
- [48] Rahman Md. M, Sharma HM, Park JH, et al. Determination of alachlor residues in pepper and pepper leaf using gas chromatography and confirmed via mass spectrometry with matrix protection [J]. Biom Chromatogr, 2013, 27(7): 924-930.
- [49] Takashi I, Tomomi O, Eiki W. Water-based extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of neonicotinoid insecticides and their metabolites in green pepper/tomato samples [J]. J Agroc Food Chem, 2014, 62(13) :2782-2789.
- [50] GB/T 23183-2009 辣椒粉[S].
GB/T 23183-2009 Chillies and capsicums powder [S].

(责任编辑: 姚 菲)

作者简介



肖珊珊, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: xiao_shan_shan@163.com