第 10 卷 第 18 期　　食 品 安 全 质 量 检 测 学 报　　Vol. 10 No. 18
2019 年 9 月　　Journal of Food Safety and Quality　　Sep. , 2019

农产品中农药残留检测前处理方法的研究进展

刘　芳*, 王　恒, 杨　菊

(河南三方元泰检测技术有限公司, 郑州　450016)

摘　要: 世界上农药年产量高于 200 万吨, 有 1000 多种人工合成化合物被用作杀虫剂、杀藻剂、除虫剂、杀菌剂、落叶剂等农药。有机农药的大量施用会造成严重的污染问题, 并对人体健康造成严重威胁。因此, 建立简单、高效和成本低的农药残留快速检测方法非常重要。由于农残检测涉及的样品种类繁多、样品组成复杂和样品形态多变, 这对农残检测造成的干扰增加, 所以需要选择和改进农药残留检测的前处理方法。科研人员在农药残留快速检测技术方面做了大量的研究, 并取得了较大的进步。本文介绍了该领域一些热点技术的研究方法和动态, 并对存在问题进行了分析, 以期为农药残留快速检测的深入研究提供参考。

关键词: 农药残留; 前处理; 净化; 提取

Research advances on pretreatment methods for pesticide residues detection in agricultural products

LIU Fang*, WANG Heng, YANG Ju

(*Henan tripartite yuantai testing technology co. LTD*, *Zhengzhou* 450016, *China*)

ABSTRACT: The world’s annual pesticide production is more than 2 million tons, and more than 1,000 synthetic compounds are used as pesticides, algicides, insecticides, fungicides, defoliants and other pesticides. The large-scale application of organic pesticides causes serious pollution problems and poses a serious threat to human health. Therefore, it is very important to establish a simple, efficient and low-cost method for rapid detection of pesticide residues. Due to the wide variety of samples involved in pesticide residue detection, complex sample composition and variable sample morphology, this has increased the number of interference factors caused by pesticide residue detection. Therefore, it is necessary to select and improve the pretreatment method for pesticide residue detection. Researchers have done a lot of researches on the rapid detection technology of pesticide residues, and have made great progress. This paper introduced the research methods and dynamics of some hot technologies in this field, and analyzed the existing problems, in order to provide reference for the in-depth study of rapid detection of pesticide residues.

KEY WORDS: pesticide residue; pretreatment; purification; extraction

1　引　言

农药残留是指农药使用后一个时期内没有被分解而残留于生物体、收获物、土壤、水体、大气中的微量农药原体、有毒代谢物、降解物和杂质的总称[1]。我国已登记的化学农药种类在逐年增加, 每年都有新的农药进入田间, 尤其是在粮食、蔬菜、茶叶、水果种植过程中的使用量居高不下, 而这些农药的不合理使用会导致食用农产品中的农药残留超过一定限量, 影响消费者饮食安全, 农产品中的农药残留主要来自于施药后的直接污染以及从环境中吸

***通讯作者:** 刘芳, 硕士, 主要研究方向为食品检测。E-mail: 838245960@qq.com

***Corresponding author:** LIU Fang, Master, Henan tripartite yuantai testing technology co. LTD, Zheng zhou 450016, China. E-mail: 838245960@qq.com

收, 它会对人类产生急性或慢性毒性[2−6]。目前我国农药残留超标现象普遍存在, 这将直接影响我国农产品的出口贸易, 损害进出口企业的利益。当今世界各国农作物使用的农药种类有差异, 限用的农药品种也有很大的不同, 导致进出口农产品的农药残留限量标准也不同, 而且农药残留已成为农产品国际贸易的技术壁垒[7]。

随着社会和经济的发展, 食品安全问题上升至关乎民生的大问题, 食品中农药超标和农药残留是困扰人民群众的问题, 消费者不敢轻易食用市场上买回的蔬菜、水果。准确可靠的检验结果不仅可以正确地评价和有力地保证食品安全, 而且还可以作为国家贸易公平公正交易的有效凭证。由于不同食品和农药的主要成分在物理化学性质上存在一定差别, 例如水果中糖含量高, 粮谷类食品中油脂含量高, 蔬菜类食品中色素和水分含量高; 大部分农药都是中性或碱性的, 但少部分农药是酸性的; 大部分农药都是易挥发的, 但有些农药的挥发性却很差; 有些农药含有卤素, 有些农药含有氮磷硫。这些差别直接或间接影响农药残留检测的各个步骤, 在很大程度上决定了农药残留分析过程的复杂程度。为了确保食用农产品的质量安全, 尽快协调统一国际农药残留标准, 有必要对农药残留进行及时有效的监测, 不断地提高检测技术, 开发高效、快速的农药残留检测方法。

目前, 国际上普遍采用色谱-质谱联用技术进行农药残留检测, 如气相色谱-质谱、气相色谱-质谱/质谱等[8-12]。我国许多科研机构已购置先进的检测设备, 食用农产品农药残留的检测技术已取得较大进展, 其中检测的技术水平主要差别在于样品的前处理过程[13]。本文介绍了该领域一些样品前处理热点技术的研究方法和动态, 并对存在问题进行了分析, 以期为农药残留快速检测的深入研究提供参考。

2　现有技术以及存在的问题

食品中的农药残留检测分析是在复杂的基质中对特定化合物进行定性和定量。农药残留的一般分析过程为提取-净化-检测。经典的农药残留分析步骤通常是: 水溶性溶剂提取-非水溶性溶剂再分配-固相吸附柱净化-气相或液相色谱检测[14]。其中提取和净化是样品前处理部分, 这些前处理过程往往对农药残留分析的准确性、精确程度有重要影响。据统计表明[15], 大部分农药残留检测实验室中用于农药残留检测样品前处理过程的时间约占整个分析时间的 2/3。为了提高分析测定效率, 改善和优化农药残留检测样品制备的方法和技术是一个重要问题。经典的提取和净化方法主要有振荡浸取、组织捣碎、索氏提取、柱层析、超声波提取、共沸蒸馏液-液分配等技术。随着技术的进步, 样品前处理技术向着省时、省力、廉价、微型化、自动化和减少环境污染方向发展[16]。目前, 已取得广泛应用的前处理新技术主要有固相萃取(solid phase extraction, SPE)、固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)、高效萃取吸管(DPX)、凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)、微波辅助萃取(microwave assisted extraction, MAE)、基质固相分散萃取(matrixsolid-phase dispersion, MSPD)和超零界流体萃取(supercritical fluid extraction, SFE)等[17]。

2.1　固相萃取

固相萃取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, 主要用于复杂样品中微量或痕量目标化合物的分离和富集。固相萃取具有样品容量大、稳定、精确、分离度高的优点, 但对于复杂基质和手性化合物的分离效果不理想[18−21]。Satpathy 等[22,23]做了不少研究来进一步改善此方法。例如在检测蔬菜和水果中多种农药残留, 使用了微波辅助萃取和分散固相萃取的前处理方法, 具有快速、高效、环境友好等优点, 检出限为 0.002~0.02 mg/kg, 定量限为 0.025~0.100 mg/kg, 回收率是 72%~114%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)小于 20%。

2.2　固相微萃取

固相微萃取不需溶剂, 原理是利用待测物在基体和萃取相之间的非均相平衡, 使待测组分扩散吸附到石英纤维表面的固定相涂层, 待吸附平衡后, 再以气相色谱或高效液相色谱分离和测定待测组分。与固相萃取技术相比实现了前处理过程一体化, 净化程度更高, 对仪器污染更小, 广泛用于挥发性、半挥发性物质的富集和检测, 包括在粮食、蔬菜、水果、饮料等各类食品中的应用[24,25]。Melo 等[26]利用高效液相法测定了生菜中多种杀虫剂残留, 采用固相微萃取法处理样品, 分别试验 4 种萃取涂层: PDMS(100 μm)、PDMS/DVB (60 μm)、CW/TPR(50 μm)、PA(85 μm)的萃取效果, 并对萃取温度、萃取时间等条件进行了优化。最后发现将 CW/TPR 萃取纤维直接侵入到样品溶液中, 室温下萃取 30 min, 萃取时以 1000 r/min 的速度不断搅拌, 萃取效果最好。但是该方法受环境影响干扰大导致进样耗时增加, 且因固定相吸附容量有限, 定量结果误差相对较大, 主要用于定性测定。

2.3　凝胶渗透色谱

凝胶渗透色谱是根据溶质(被分离物质)分子量的不同, 通过具有分子筛性质的固定相(凝胶), 使物质达到分离。前人研究采用 GPC 提纯步骤, 用高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)检测了 5 种气相色谱(gas chromatography, GC)无法检测的农药(杀虫隆、氟虫脲、四螨嗪、噻螨酮、除虫脲), 方法灵敏度高, 准确度及精密度好[19]。凝胶渗透色谱的应用范围较广, 对含色素和脂类的样品净化效果较好, 而且净化柱可回收利用, 节约了成本, 但此方法净化时间长, 溶剂消耗大, 对分子量

相近的分析物选择性不高。

2.4 超临界流体

超临界流体是指利用处于超临界状态的流体为溶剂对样品中待测组分的萃取方法。Lehotay 等[27,28]首次报道了应用 SFE 技术检测蔬菜中五氯硝基苯残留，样品无需进一步净化即可通过气质联机检测，并得到了验证。超临界流体萃取的净化速度快，试剂用量少，但成本较高[29−32]。

2.5 微波辅助萃取

微波辅助萃取技术是对样品进行微波加热，利用极性分子可迅速吸收微波能量的特性来加热一些具有极性的溶剂，达到萃取样品中含目标化合物，分离杂质的目的。微波辅助萃取技术的优点是快速节能、节省溶剂、污染小；缺点是不易自动化，且一般仅用于有机氯类农药的提取[33,34]。张焱屾等[19]利用微波给萃取溶剂提供能量产生局部的高温高压，使目标分析物很快地从基质转移到萃取液里面。

2.6 基质固相分散萃取

基质固相分散萃取集传统的样品前处理中的均化、提取、净化等过程为一体，避免了样品均化、沉淀、离心、转溶、乳化、浓缩等造成的目标分析物的损失，具有简便、灵活、快速、低耗等优点[35]，已被广泛应用于药物、农药、食品、动植物样品[36−45]的分析。

2.7 高效萃取吸管

高效萃取吸管是将样品、吸附剂和固定相充分混匀，并迅速地从样品中提取目标化合物的一次性装置，该法溶剂用量少，净化速度快，但成本高。我国对该提取法的研究还处于起步阶段，研究领域主要是蔬菜[46−48]，国外使用高效萃取吸管法相对较多，Guan 等[41]使用此方法做了许多农药残留检测试验，结果表明该方法适用于大多数水果和蔬菜中农药残留的分离，具有净化效果好，回收率高等优点。

2.8 QuEChERS

QuEChERS 是 2003 年由美国农业部的 Aanstassiades 等[49,50]开发出的一种快速(quick)、简便(easy)、低廉(cheap)、高效(effective)、稳定(rugged)和安全(safe)的样品前处理方法。科研工作者对 QuEChERS 方法不断改进，并拓宽其应用范围，使其成为农药残留检测的首选前处理方法。优点是：(1) 分析速度快；(2) 回收率高，一般大于 85%；(3) 精确度和准确度高，可用内标法进行校正；(4) 溶剂使用量少，污染小，价格低廉且不使用含氯溶剂；(5) 操作简便，无需良好训练和较高技能便可很好地完成；(6) 可分析的农药范围广，包括极性、非极性的农药种类均能利用此技术得到较好的回收率；(7) 样品制备过程中使用很少的玻璃器皿，装置简单；(8) 乙腈加到容器后立即密封，使其与工作人员的接触机会减少。Lehotay 等[51]对该方法进行了改进，即样品粉碎，单一溶剂乙腈提取分离，加入 $MgSO_4$ 等盐类除水，加入乙二胺-N-丙基硅烷等吸附剂除杂质，上清液进行检测。目前该方法已发展成一系列针对不同基质的方法，是一种发展潜力很大的处理方法。

3 关键技术的改进

样品前处理不仅要求尽可能完全提取样品中的待测组分，还要尽量去除样品中与特定目标物质共存的杂质，减少对检测器和色谱柱的污染，降低对检测结果的干扰，提升检测的灵敏度和准确性。因此提取和净化是农药残留分析过程中十分重要的前处理步骤，不断探索开发快速、易操作、回收率高的前处理方法，是样品检测的关键环节，特别是对食品样品中痕量组分的测定尤为重要。关键技术有：

(1) 对提取溶剂 pH 的控制：部分农药在酸性或碱性基质中不稳定，容易降解，Schulze 等[52]在提取溶剂中加入柠檬酸盐，形成pH约为5.2的缓冲体系；Lehotay 等[51]在提取溶剂中加入乙酸和乙酸钠，形成pH约为4.8的缓冲体系，缓冲盐的加入大大降低了酸碱敏感性农药的降解程度；

(2) 样品加水量的确定：对于含水量过高或过低的样品，如何达到最佳的提取效果，需要对加水量进行对比摸索试验；不同的加水量对试验结果也有一定影响，如 Pareja 等[53]在 10 g 稻米中分别加入 5、7.5、10 g 的水进行对比试验，结果表明，加入 7.5 g 水的样品回收率较高；

(3) 净化剂的选择：传统的方法使用的净化剂是 PSA，面对复杂基质样品的检测，单一的净化剂已不能满足前处理的需求。此外，还有石墨化碳黑 (graphitiacxi carhon black, GCB)、C18、二氧化锆、氧化铝、EMR- Lipid 等多种净化剂。应根据不同的样品，选择合适搭配的净化剂组合，有利于提高净化效率；

(4) 操作方法的改进，例如前处理方法中加入无水硫酸镁或者将样品提前放入冰箱降温到 4 ℃后再匀浆，对于高脂肪含量的动植物样品需放入冰箱冷冻过夜[54,55]。无水硫酸镁遇水放热并结块，样品温度升高会使一些热不稳定的农药如氧乐果、甲胺磷、甲拌磷、克菌丹等发生降解，因此对温度的控制直接影响农药的回收率。

以上改进并优化农药残留前处理方法，更好地为农药残留分析提供技术支持。

4 结 论

随着近年来在食品行业出现的越来越多的农药残留超标问题，以及由此而引发的人体健康、环境污染和贸易壁垒等问题，使人们对食品中农药残留问题越来越重视，各种新型的农药残留检测方法不断出现，主要体现在新的前处理手段和新的分析仪器上。当前技术革新应该在现有基础上进行改进，寻找一种快速、易操作、回收率高、成本低的前处理方法，来保证分析结果的正确性和可靠性。例如新的提取剂和净化剂被开发[56]，不同样品中的提取

剂、净化剂和加水比例不断完善, 针对农药残留检测具有适用范围广、灵敏度高、回收率高、检测快速简便等优点, 可弥补当前检测方法的不足, 对于有效监管农药残留问题, 保护广大消费者利益具有重大意义。另外, 检测仪器的小型化和集成化、多通道检测、在线监测、高稳定性和重复性是未来农药残留快速检测发展方向。

参考文献

[1] 陈杰良, 姚德祥, 梁锦填, 等. 浅谈食品农药残留检测中样品前处理技术研究进展[J]. 农业科技与信息, 2016, (27): 40–41.
Chen JL, Yao DX, Liang JT, *et al*. Research progress of sample pretreatment technology in food pesticide residue detection [J]. Inf Agric Sci Technol, 2016, (27): 40–41.

[2] 蒋雪松, 王维琴, 许林云, 等. 农产品/食品中农药残留快速检测方法研究进展[J]. 农业工程学报, 2016, 32(20): 267–274.
Jiang XS, Wang WQ, Xu LY, *et al*. Review on rapid detection of pesticide residues in agricultural and food products [J]. Transac Chin Soc Agric Eng, 2016, 32(20): 267–274.

[3] Kamel F, Hoppin JA. Association of pesticide exposure with neurologic dysfunction and disease [J]. Environ Health Perspec, 2004, 112(9): 950–958.

[4] Nougadère A, Reninger JC, Volatier JL, *et al*. Chronic dietary risk characterization for pesticide residues: a ranking and scoringmethod integrating agricultural uses and food contamination data [J]. Food Chem Toxicol, 2011, 49(7): 1484–1510.

[5] Koesukwiwat AU, Lehotaya 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.

[6] Chavarri MJ, Herrera A. Pesticide residues in field-sprayed and processed fruits and vegetables [J]. J Sci Food Agric, 2004, 84(10): 1253–1259.

[7] 王婧. QuEChERS 前处理方法在农药残留检测中的应用[J]. 山西农业科学, 2017, 45, (12): 2051–2055.
Wang J. Study on the application of QuEChERS pretreatment method in the detection of pesticide residues [J]. J Shanxi Agric Sci, 2017, 45(12): 2051–2055.

[8] 任雅君, 柳菡, 王岁楼, 等. 食用植物油中农药残留检测技术的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(6): 1219–1225.
Ren YJ, Liu H, Wang SL, *et al*. Research progress on methods for detection of pesticide residues in edible vegetable oils [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(6): 1219–1225.

[9] Li L, Zhou SS, Jin LX, *et al*. Enantiomeric separation of organophosphorus pesticides by high-performance liquid chromatography, gas chromatography and capillary electrophoresis and their applications to environmental fate and toxicity assays [J]. J Chromatogr B, 2010, 878(17/18): 1264–1276.

[10] Shamsipur M, Yazdanfar N, Ghambarian M. Combination of solid-phase extraction with dispersive liquid-liquid microextraction followed by GC-MS for determination of pesticide residues from water, milk, honey and fruit juice [J]. Food Chem, 2016, (204): 289–297.

[11] Stachniuk A, Fornal E. liquid chromatography-mass spectrometry in the analysis of pesticide residues in food [J]. Food Anal Method, 2016, 9(6): 1654–1665.

[12] Elbashir AA, Aboul-Enein HY. Separation and analysis of triazine herbcide residues by capillary electrophoresis [J]. Biomed Chromatogr, 2015, 29(6): 835–842.

[13] Jin BH, Xie LQ, Guo YF, *et al*. Multi-residue detection of pesticides in juice and fruit wine: a review of extraction and detection methods [J]. Food Res Int, 2012, 46(1): 399–409.

[14] 熊琳, 杨博辉, 牛春娥, 等. 食品中农药残留检测前处理技术进展[J]. 江西农业大学学报, 2012, 34(5): 940–947.
Xiong L, Yang BH, Niu CE, *et al*. A review of pretreatment methods for determination of pesticide residues in food [J]. Acta Agrice Univ Jiangxiensis, 2012, 34(5): 940–947.

[15] 刘丽丽. 农药残留检测技术与处理方法[J]. 科学技术创新, 2019, (23): 29–30.
Liu LL. Detection technology and treatment method of pesticide residue [J]. Sci Technol Innov, 2019, (23): 29–30.

[16] 朱赫, 纪明山. 农药残留快速检测技术的最新进展[J]. 中国农学通报, 2014, 30(4): 242–250.
Zhu H, Ji MS. Recent advances in rapid detection technology of pesticide residue [J]. Chin Agric Sci Bullet, 2014, 30(4): 242–250.

[17] 曾祥斌. 农药残留检测前处理方法初探[J]. 农业科技与装备, 2011, (2): 47–49.
Zeng XB. Pretreatment of pesticide residue inspections [J]. Agric Sci Technol Equip, 2011, (2): 47–49.

[18] 李竺, 郜洪文, 陈玲, 等. 固相萃取技术在环境中农药残留分析的研究进展[J]. 世界科技研究与发展, 2005, 27(5): 64–71.
Li Z, Gao HW, Chen L, *et al*. An outline of the development of pesticide residue analysis in environment with solid-phase extraction [J]. World Sci-Technol, 2005, 27(5): 64–71.

[19] 张焱灿, 汪金生, 贾乃峰, 等. 农药残留检测的前处理技术[J]. 现代农业科技, 2011, (2): 27–28.
Zhang YS, Wang JS, Jia NF, *et al*. Pretreatment technology for pesticide residue detection [J]. Mod Agric Technol, 2011, (2): 27–28.

[20] 郝明娇, 刘景海, 王寅, 等. 农药残留检测技术与处理方法研究进展[J]. 环境与发展, 2019, 31(2): 72–74.
Hao MJ, Liu JH, Wang Y, *et al*. Research progress on pesticide residue detection technology and treatment methods [J]. Environ Dev, 2019, 31(2): 72–74.

[21] Yang X, Zhang H, Liu Y, *et al*. Multiresidue method for determination of 88 pesticides in berry fruits using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry: determination of 88 pesticides in berries using SPE and GC-MS [J]. Food Chem, 2011, 127(2): 855–865.

[22] Satpathy G, Tyagi GK, Gupta RK. A novel optimised and validated method for analysis of multi-residues of pesticides in fruits and vegetables by microwave-assisted extraction (MAE) - dispersive solid-phase extraction (d-SPE) - retention time locked (RTL) - gas chromatography - mass spectrometry with deconvolution reporting software (DRS) [J]. Food Chem, 2011, 127(3): 1300–1308.

[23] Oellig C, Schwack W. Planar solid phase extraction-a new clean-up

concept in multi-residue analysis of pesticides by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2011, 1218(37): 6540−6547.

[24] Kataoka H, Lord H L, Pawliszyn J. Applications of solid-phase microextraction in food analysis [J]. J Chromatogr A, 2000, 880(1/2): 35−62.

[25] Savant RH, Banerjee K, Utture SC, *et al*. Multiresidue analysis of 50 pesticides in grape, pomegranate, and mango by gas chromatography-ion trap mass spectrometry [J]. J Agric Food Chem, 2010, 58(3): 1447−1454.

[26] Melo A, Aguiar A, Mansilha C, *et al*. Optimisation of a solid-phase microextraction/HPLC/Diode array method formultiple pesticide screening in lettuce [J]. Food Chem, 2012, 130(4): 1090−1097.

[27] Lehotay SJ, Eller KI. Development of a method of analysis of 46 pesticides in fruits and vegetables by supercritical fluid extraetion and gas chromatography/ion trap mass spectrometry [J]. JAOAC Int, 1995, (78): 821−830.

[28] 刘瑜, 庄无忌, 邱月明. 苹果中五种氨基甲酸酯农药的超临界流体萃取及其气相色谱法测定[J]. 色谱, 1996, (6): 45−47.

Liu Y, Zhuang WJ, Qiu YM. Supercritical fluid extraction of five carbamate pesticides in apple and their analysis by gas chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 1996, (6): 45−47.

[29] 梅婷, 吴荣顺, 魏波. QuEChERS方法在食品农残检测中的应用研究[J]. 中国果菜, 2014, 34(2): 62−66.

Mei T, Wu RS, Wei B. Development and application progress of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in food [J]. China Fruit Veget, 2014, 34(2): 62−66.

[30] 曹明霞, 徐溢, 赵天明, 等. 超临界萃取在天然植物成分提取中的应用进展[J]. 广州化工, 2010, (8): 23−25, 37.

Cao MX, Xu Y, Zhao TM, *et al*. Application progress of supercritical fluid extraction in the natural plant extracts active ingredients [J]. Guangzhou Chem Ind, 2010, (8): 23−25, 37.

[31] 陈青, 刘志敏. 超临界流体色谱的研究进展[J]. 分析化学, 2004, (8): 1104−1109.

Chen Q, Liu ZM. Recent development of supercritical fluid chromatography [J]. J Anal Chem, 2004, (8): 1104−1109.

[32] Liu WL, Lee RJ, Lee MR. Supercritical fluid extraction in situ derivatization for simultaneous determination of chloramphenicol, florfenicol and thiamphenicol in shrimp [J]. Food Chem, 2010, 121(3): 797−802.

[33] Akhtar MH, Croteau LG. Extraction of salinomycin from finished layers ration by microwave solvent extraction followed by liquid chromatography [J]. Analyst, 1996, 121(6): 803−806.

[34] Stephen WCC, Benedict LSC. Determination of organochlorine pesticide residues in fatty foods: a critical review on the analytical methods and their testing capabilities [J]. J Chromatogr A, 2011, 1218(33): 5555−5567.

[35] García-lópez M, Canosa P, Rodríguez I. Trends and recent applications of matrix solid-phase dispersion [J]. Anal Bioanal Chem, 2008, 391(3): 963−974.

[36] Sergi M, Gentili A, Perret D, *et al*. MSPD extraction of sulphonamides from meat followed by LC tandem MS determination [J]. Chromatographia, 2007, 65(11/12), 757−761.

[37] Guo LY, Guan M, Zhao CD, *et al*. Molecularly imprinted matrix solid-phase dispersion for extraction of chloramphenicol in fish tissues coupled with high-performance liquid chromatography determination [J]. Anal Bioanal Chem, 2008, 392(7/8): 1431−1438.

[38] Moreno M, Bermejo E, Sánchez A, *et al*. Application of matrix solid-phase dispersion to the determination of amitrole and urazole residues in apples by capillary electrophoresis with electrochemical detection [J]. Anal Bioanal Chem, 2008, 391(2): 867−872.

[39] Lin QB, Shi HJ, Xue P. MSPD-GC-MS-MS determination of residues of 15 organic nitrogen-containing pesticides in vegetables [J]. Chromatographia, 2010, 72(11/12): 1143−1148.

[40] Rubert J, Soler C, Manes J. Evaluation of matrix solid-phase dispersion (MSPD) extraction for multimycoto-xin determination in different flours using LC-MS/MS [J]. Talanta, 2011, 85(1): 206−215.

[41] Guan SX, Yu ZG, Yu HN, *et al*. Multi-walled carbon nanotubes as matrix solid-phase dispersion extraction adsorbent for simultaneous analysis of residues of nine organophosphorus pesticides in fruit and vegetables by rapid resolution LC-MS-MS [J]. Chromatographia, 2011, 73(1/2): 33−41.

[42] Acosta-tejada GM, Medina-peralta S, Moguel-ordónez YB, *et al*. Matrix solid-phase dispersion extraction of organophosphorus pesticides from propolis extracts and recovery evaluation by GC/MS [J]. Bioanal Chem, 2011, 400(3): 885−891.

[43] Bidari A, Ganjali M R, Norouzi P, *et al*. Sample preparation method for the analysis of some organophosphorus pesticides residues in tomato by ultrasound-assisted solvent extraction followed by dispersive liquid-liquid microextraction [J]. Food Chem, 2011, 126(4): 1840−1844.

[44] Zhao DD, Liu XY, Shi WR, *et al*. Determination of cypermethrin residues in crucian carp tissues by MSPD/GC-ECD [J]. Chromatographia, 2011, 73(9/10): 1021−1025.

[45] Stephen LM, Hongxia G, William EB. New approach to multiresidue pesticide determination in foods with high fat content using disposable pipette extraction (DPX) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) [J]. Agric Food Chem, 2009, 57(22): 10531−10538.

[46] 林静佳. 应用 DPX 方法快速测定蔬菜中有机磷残留量[J]. 广州医药, 2012, 43(4): 58−61.

Lin JJ. GC determination of residual amounts of organophosphorus pesticides in vegetables with DPX [J]. Guangzhou Med J, 2012, 43(4): 58−61.

[47] Hongxia G, William EB, Sherry TG, *et al*. Multiresidue analysis of pesticides in fruits and vegetables using disposable pipette extraction (DPX) and Micro-luke method [J]. Agric Food Chem, 2010, 58(10): 5973−5981.

[48] Brewer WE, Guan HX, Garris ST, *et al*. Disposable pipette extraction for the analysis of pesticides in fruit and vegetables using gas chromatography/mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2010, (12): 1867−1874.

[49] 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]. AOAC Int, 2003, 86(2): 412−431.

[50] 易江华, 段振娟, 方国臻, 等. 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, 13(2): 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 Inst Food Sci Technol, 2013, 13(2): 153−158.

[51] Lehotay SJ. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: collaborative study [J]. J AOAC Int, 2007, 90(2): 485−520.

[52] Schulze H, Scherbaume, Anastassiades M. Development, validation, and application of an acetylcholinesterase - biosen sor test for the direct detection of insecticide residues in infant food [J]. Biosens Bioelectron, 2002, 17(11/12): 1095−1105.

[53] 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.

[54] 倪建秀, 陈涛, 陈桂芳. QuEChERS 方法在食用农产品农兽药残留检测中的应用进展[J]. 现代农药, 2016, 15(5): 5−8, 11.
Ni JX, Chen T, Chen GF. Research progress of QuEChERS for determination of pesticides and veterinary drugs residues in edible agro-products [J]. Mod Agrochem, 2016, 15(5): 5−8, 11.

[55] 刘满满, 康澍, 姚成. QuEChERS 方法在农药多残留检测中的应用研究进展[J]. 农药学学报, 2013, 15(1): 8−22.
Liu MM, Kang S, Yao C. Research progress of QuEChERS method in pesticide mult-residue analysis [J]. Chin J Pestic Sci, 2013, 15(1): 8−22.

[56] Fan SF, Zhao PY. Simultaneous determination of 36 pesticide residues in spinach and cauliflower by LC-MS/MS using multi-walled carbon nanotubes-based dispersive solid-phase clean-up [J]. Food Add Contamin Part A: Chem Anal Contr Exp Risk Assess, 2014, 31(31): 73−82.

(责任编辑: 陈雨薇)

作者简介

刘　芳, 硕士, 主要研究方向为食品检测。
E-mail: 838245960@qq.com