

食品中农兽药残留检测新技术研究进展

潘明飞, 王俊平, 方国臻, 王晓骏, 夏寅强, 王 硕*
(天津科技大学 教育部食品安全与营养重点实验室, 天津 300457)

摘 要: 农兽药残留是造成食品安全问题的一个重要方面, 已经引起了社会的广泛关注。针对食品中农兽药残留开发检测的新技术、新方法及相关应用研究工作近几年来取得了较大进展。本文对农兽药残留检测常用方法和技术及近年相关研究进展作了详细的综述, 并对其未来的发展方向做了展望, 以期对相关检测技术的进一步发展提供参考与借鉴。

关键词: 农兽药残留; 食品安全; 仪器分析; 免疫分析; 生物传感器

Advances in New Detection Techniques of Pesticide and Veterinary Drug Residues in Foods

PAN Ming-fei, WANG Jun-ping, FANG Guo-zhen, WANG Xiao-jun, XIA Yin-qiang, WANG Shuo*
(Key Laboratory of Food Nutrition and Safety, Ministry of Education, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Residues of pesticides and veterinary drugs in foods are one of the important aspects of food safety issues, which has attracted wide public attention. In recent years, remarkable progresses have been made in the development and application of new methods and technologies for determining pesticide and veterinary drug residues in foods. This paper summarizes commonly used methods and technologies and reviews the recent progress in the detection of pesticide and veterinary drug residues in foods. Possible future directions are also outlined. We hope that this review can provide certain references to develop and improve analytical technologies for the detection of pesticide and veterinary drug residues in foods.

Key words: pesticide and veterinary drug residues; food safety; instrumental analysis; immunoassays; biosensors

中图分类号: TS201.6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2014)15-0277-06

doi:10.7506/spkx1002-6630-201415056

食品安全问题是关系国计民生的大问题, 与人民身体健康和社会稳定息息相关, 得到了全社会的广泛关注。农兽药在食品中残留, 是造成食品安全问题的一个重要方面, 也是食品安全监控监管的一个重要方向。农药和兽药在农牧生产过程中过渡使用或滥用, 引起农兽药残留, 经食物链进入人体后, 容易导致产生蓄积毒性、细菌耐药性等一系列连锁危害, 严重威胁着人们的身体健康。同时, 由于食品基质的复杂性和农兽药残留的痕量存在性, 对食品中农兽药残留进行准确定量分析检测存在困难。近几年来, 大量研究精力集中在针对食品中农兽药残留开发有力的分析检测技术、方法或设备上, 并取得了瞩目的研究进展。

针对食品中农兽药残留的检测方法^[1]主要包括微生物法、仪器分析法和免疫分析法等, 其中仪器分析和免疫分析比微生物法更为灵敏准确, 并具有较好的专一能力, 是被一些国际组织所认可的标准农兽药残留检测方法。

近年来, 随着新技术的产生与发展, 农兽药残留检测技术正向多元化方向发展, 集中表现在提高灵敏度、缩短分析时间、提升检测通量和便携程度等方面。

1 仪器分析法

利用色谱或质谱等大型精密分析仪器对食品中农兽药残留是目前农兽药残留定量分析主要检测形式, 可以实现精密度高、重现性好的分析检测。液相色谱(liquid chromatography, LC)和气相色谱(gas chromatography, GC)方法具有灵敏度高、选择性好、定性定量分析同时进行等特征, 在农兽药分析检测方面占据重要的地位^[2]。质谱根据不同分析物的质荷比进行分析, 在多残留定性定量分析方面优势突出^[3]。而色谱-质谱联用方法包括气相色谱-串联质谱(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS-MS)和液相色谱-串

收稿日期: 2014-03-29

基金项目: 国家自然科学基金国家杰出青年科学基金项目(31225021); 中国博士后基金面上项目(2013M540210)

作者简介: 潘明飞(1984—), 男, 助理研究员, 博士, 研究方向为食品安全与检测。E-mail: panmf2012@tust.edu.cn

*通信作者: 王硕(1969—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品安全与检测。E-mail: s.wang@tust.edu.cn

联质谱 (liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS-MS) 技术, 综合了色谱分离和质谱多残留测定的优势, 即使在多干扰物质存在时也可以实现准确灵敏的分离测定, 因此得到了广泛的应用^[4-5]。

Matsuoka等^[6]按照日本厚生劳动省制订的检测标准, 采用LC-MS和GC-MS两种方法对速冻饺子中496种农药及其代谢物进行检测, 并成功用于11种市售样品的筛选, 从8个样品中检测到14种不同的农药, 范围在痕量级 ($<0.01\text{ mg/g}$) 至 0.11 mg/g 。Li Jing等^[7]采用GC-MS-MS方法, 开发了一种可快速、高效测定黄瓜、西红柿、小麦、大米等食品样品中三唑类杀菌剂硅氟唑对映体的方法, 实现样品基质净化、分离和分析检测过程同步进行, 检测方法具有较高的灵敏度, 在6种选定样品中各种对映体的检出限介于 $0.4\sim0.9\text{ }\mu\text{g/kg}$, 低于日本所规定的最低残留限量。程慧^[8]则针对蜂蜜、龙虾、鳗鱼、鸡肉等食品中的氯霉素类、4种硝基呋喃类和四环素类抗生素建立了LC-MS-MS分析方法, 并对分析过程准确度、灵敏度、线性范围进行了详细考查, 其中氯霉素类、硝基呋喃类代谢物和四环素类在对应样品中的定量限分别达到 0.1 、 0.5 、 $10.0\text{ }\mu\text{g/kg}$ 。这些研究工作充分体现了色谱-质谱联用方法在农兽药残留检测方面的优势, 同时该类方法也存在一些难以克服的缺点。

由于食品样品基质复杂, 基于色谱和质谱原理的分析检测方法通常需要较为繁琐的前处理过程以消除基质影响。因而, 研究的另一个热点在于开发高效、稳定、便捷的基质前处理过程, 实现食品复杂基质净化。传统的振荡、液-液萃取、索式抽提等手段需要大量提取溶剂, 且操作费时、繁琐, 提取效率低和稳定性差也给分析测试带来一定的困难。随着样品前处理手段的不断更新, 前处理过程逐渐向仪器化、自动化方向发展。多种不同的前处理技术涌现出来, 如超临界流体萃取 (supercritical fluid extraction, SFE), 微波辅助萃取 (microwave-assistant solvent extraction, MAE)^[9-10], 固相萃取 (solid phase extraction, SPE)^[11] 和固相微萃取 (solid phase microextraction, SPME) 等。其中, SPE和SPME具有操作便捷、快速、高提取效率的优点, 同时又易于自动化和与色谱或质谱联用, 在萃取分离食品基质农兽药残留发挥重要作用。

Sajid等^[12]采用Zorbax- C_{18} 固相萃取柱对蜂蜜中的15种磺胺类药物残留进行了富集提取, 并结合高效液相荧光分析检测。所建立的分析方法对15种磺胺类药物具有较高的线性度 ($R^2=0.993$), 定量限小于 3 ng/g , 加标回收率达到80%以上, 体现了SPE前处理方法高效、准确的特点。Zhang Li等^[13]则采用ODS- C_{18} 固相萃取柱对蜂花粉进行基质净化, 并痕量富集了9种有机氯 (OCPs)、10种有机磷和7种拟除虫菊酯类杀虫剂, 通过固相萃取

富集和基质净化作用, 检测灵敏度和准确度都有了明显的提升。Tao Yanfei等^[14]利用比较了 C_8 和 C_{18} 材料在基质固相分散吸附过程中的差异, 通过优化 C_{18} 材料萃取过程用量、洗脱剂等参数, 并结合LC-MS技术, 对鱼类和虾类食品中4种氯霉素类抗生素建立定量分析方法。对所检测的氯霉素类残留获得了良好的回收率和灵敏度。Abdulra'uf等^[15]则采用随机变量分析考查了顶空固相微萃取苹果中的仲丁威、二嗪磷、百菌清和毒死蜱的相关影响因素, 结合GC-MS技术, 建立了苹果中4种农药残留的分析检测方法。

在固相萃取过程中, 固相填料决定着样品基质净化和农兽药残留物萃取效率。常见的固相填料包括碳纳米管^[16-17]、 C_{18} 材料^[18]、硅藻土、分子印迹聚合物^[19-20]等。以分子印迹聚合物充当固相填料的相关研究工作无疑使样品前处理过程上升到了一个新的高度。所制备的分子印迹固相填料不仅具有高特异选择识别能力, 并具有良好的热稳定性和较强的自动化性能, 简便适用, 在复杂食品样品前处理方面得到了广泛的应用^[21-22]。Yan Hongyuan等^[23]成功制备了新型离子液体 ($\text{BMIM}^+\text{PF}_6^-$) 介导分子印迹聚合物, 并用于萃取洋白菜等蔬菜样品中三氯杀螨醇残留。该方法显著提高了选择性和净化效果, 并消除模板泄漏对三氯杀螨醇定量分析的影响。Liu Suting等^[24]采用可逆加成断裂链转移方式合成了新型水相相容的分子印迹聚合微球用于吸管尖端固相填料, 用于鸡蛋中氧氟沙星、培氟沙星、诺氟沙星、环丙沙星和恩诺沙星的筛选和检测。整个分析过程结合了分子印迹与吸管固相萃取的优势, 操作简单, 并具有较好的回收率和较低的检出限。

在分子印迹聚合物中掺杂其他物质如 Fe_3O_4 磁性颗粒^[25-26]等, 可进一步简化食品基质前处理过程, 缩短分析时间, 提高分析效率。Chen Ligang等^[27]成功合成了四环素磁性分子印迹纳米颗粒, 通过外加磁场的辅助作用可以容易地将四环素类药物从鸡蛋样品中萃取出来。Kong Xuan等^[28]成功制备了核壳型磺胺二甲基嘧啶磁性分子印迹纳米颗粒, 经实验证明所合成的磁性纳米颗粒具有高的印迹因子、高吸附能力和较快的传质速度, 可以快速萃取饲料中的磺胺二甲基嘧啶。

对于食品中低浓度农兽药残留多组分分析, 可根据其不同性质, 采用多相萃取模式, 在去除杂质干扰的同时, 达到针对不同分析物浓缩富集的目的, 在农药多残留检测中较为多用^[29-30]。

2 免疫分析法

以抗原-抗体间特异且可逆的结合反应为基础而发出的快速筛选和分析方法, 具有灵敏度高、特异性

强、分析通量大、快速安全可靠等优点。由于农兽药分子通常分子较小,一般不具备免疫原性,通常以半抗原形式与大分子量载体形成人工抗原。通过免疫动物产生对其具有特异性的免疫活性物质——抗体,与待测物(抗原)进行体外结合反应,达到检测待测物的目的。根据标记物或分析体系的不同,免疫分析可以分为酶联免疫测定法(enzyme linked immunosorbent assay, ELISA)、荧光免疫测定、免疫层析测定^[31]及化学发光免疫分析^[32]等。

ELISA方法基于酶标记的免疫分析方法,避免了同位素标记的放射性污染和标记物衰变等缺点,操作相对简单方便,在农兽药残留分析中得到了较快的发展。商品化的ELISA试剂盒在检测灵敏度、稳定性和精密度方面均可满足要求,且成本适中,已经成为食品中农兽药残留分析检测的主流技术。Jester Edward等^[33]使用R-Biopharm公司的ELISA试剂盒检测了在鱼肉样品中硝基呋喃类药物残留,并与LC-MS-MS检测结果进行比较,具有较高的吻合度,相对偏差范围在1.8%~7.6%。两种分析物在鱼肉中的最低检出限分别达到0.05 ng/g和0.2 ng/g,证明了ELISA试剂盒检测的准确性。

基于免疫渗滤技术的胶体金免疫层析,通常以条状层析材料为固相载体,具有体积小,便于携带的特征,更适合于现场快速检测。以胶体金作为标记物,可通过颜色差异或变化,快速定性分析相关农兽药残留,无需特殊检测设备,因而在检测通量和适用环境上都有了很大的提升^[34]。Zhang Hongcai等^[35]制备了盐酸克伦特罗胶体金免疫试纸条,并对猪尿中盐酸克伦特罗进行了分析检测。响应质量浓度范围为1.0~10.0 $\mu\text{g/L}$,检出限为0.05 $\mu\text{g/L}$ 。整个检测过程耗时短,操作简便,具有良好的灵敏度和选择性。Li Shuquan等^[36]则将胶体金单克隆抗体探针用于肉类和饲料样品中快速筛选和检测硝基呋喃代谢物AMOZ,开发了一种竞争性免疫层析测定方法。方法无需衍生化步骤,极大地缩短了分析时间。

量子点具有优异的光学性能,其荧光强度比传统有机荧光强度高致100倍,并且具有较大的Stokes位移和狭窄对生的荧光发射光谱。以量子点作为荧光标记探针,开发的荧光免疫分析方法,可利用其高强度的荧光信号,大幅度提高农兽药残留的检测灵敏度。田玮^[37]以氯霉素为研究对象,采用小分子直接包被和量子点-荧光免疫分析相结合的方式分析鱼类样品中氯霉素的含量,并与ELISA方法对比,结果表明量子点-荧光免疫分析方法的灵敏度和准确度都相对较高,且分析时间短,是食品中农兽药残留检测较为理想的一种方法。

基于免疫竞争和荧光偏振原理的荧光偏振免疫分析技术,依靠待测物与抗体结合后的分子体积增大,而引起偏振光随分析物浓度增大而增大。整个分析过程

仅需样品、抗体和示踪剂,短时间孵育后即可测定,有利于大批量样品的快速分析^[38]。同时,荧光偏振不受内滤作用的影响,对于有色或混浊的样品仍可进行检测,对复杂食品基质表现出广阔的应用前景。Mi Tiejun等^[39]合成了荧光示踪剂并考查了其对于氟喹诺酮类药物单克隆抗体的特异性,建立了一步快速测定氟喹诺酮类抗生素残留的分析方法。在加标牛奶和鸡肉样品中回收率达到77.8%~116%,相对偏差小于17%。该方法也可用于氟喹诺酮类多残留的食品样品的常规筛查和检测。Xu Zhenlin等^[40]考察了荧光示踪剂结构、浓度、抗体稀释等参数的影响,针对蔬菜和环境样品中的5种有机磷农药开发了高通量荧光偏振免疫分析方法。方法具有较高的灵敏度和准确度,5种有机磷农药同时检测的最低检出限仅为10 ng/mL,且与LC-MS-MS测定结果相吻合。Song Pei等^[41]则针对牛奶和猪尿中沙拉沙星开发了荧光偏振免疫分析方法,实现了快速测定的目的。

3 传感器及芯片技术

生物传感器是将生物活性物质如酶、抗体、生物组织、适配体等采用一定的手段固定于换能器表面,并将分析物与活性物质之间的某种特异性反应所产生的信号(如电、光、热、质量等)转化成可识别信号,进而实现对分析物含量或浓度的测定。将传感器技术应用于食品中农兽药残留分析检测是近几年食品安全研究领域的一个重要方面,具有非常广阔的应用前景。基于某种特异性反应的生物传感器,保持了生物活性物质的特异性强、灵敏度高的优势,并且极大地简化了食品中农兽药残留分析过程,提升了检测通量;传感器体积小,便于携带,有利于野外作业和现场实时检测,这些特征都使生物传感器技术在食品安全检测领域,特别是农兽药检测领域有了较为深入的研究。

Dutta等^[42]研究采用聚吡咯导电层固定乙酰胆碱酯酶,以硫代乙酰胆碱为底物,构建了一种新型检测有机磷和氨基甲酸酯类农药的电化学传感器。传感器对对氧磷和克百威的检出限分别达到1.1 ng/mL和0.12 ng/mL,日内和日间精密度达到0.742%和6.56%。该传感器在0℃干燥条件下储存4个月,可以保持酶活性的70%,表现出良好的储存稳定性。Jin Wenjie等^[43]研究者用溶胶-凝胶方法在玻碳电极表面固定了单克隆抗体,构建了硝基呋喃类抗生素AHD阻抗免疫传感器。所获得的阻抗响应与AHD质量浓度在 $2.0\sim 1.0\times 10^3$ ng/mL范围内呈现良好线性($R^2=0.9990$)。该研究结果表明,溶胶-凝胶方法能够有效保持抗体分子的特异性识别能力,因而该传感器的稳定性和检测准确度、灵敏度方面都有很大提升。

目前生物传感器在农兽药残留检测领域的研究尚处

于起步阶段,作为新兴的分析检测手段,难免存在一些缺点和不足,限制了其进一步的发展和应用。由于生物识别元件的特性限制,固定过程容易失活或稳定性差,如何实现其在换能器表面的有效固定和活性保持成为研究人员的一个研究焦点。Pan Mingfei等^[44]制备了多壁碳纳米管与树状分子的复合物,并利用树状分子表面大量的活性-NH₂固定抗体,有效保持了抗体蛋白分子的活性并增加了其在换能器表面的固定量,通过Langmuir和Freundlich模型对复合物对抗体的吸附特征进行了评价,并以此为基础开发了压电免疫传感器用于果汁中速灭威的分析检测,最低检出限达到0.019 mg/L。Wang Mingyan等^[45]用CoO修饰的还原性石墨烯制备了新型非酶传感器用于水果和蔬菜中两种氨基甲酸酯类农药残留的电化学检测。该传感器对两种分析物克百威和甲萘威都有较好的线性响应(0.2~70 $\mu\text{mol/L}$ 和0.5~200 $\mu\text{mol/L}$)和较低的检出限(4.2 $\mu\text{g/L}$ 和7.5 $\mu\text{g/L}$),并应用于实际样品测定,取得了满意的结果。

经济成本昂贵,难以获得具有高特异性识别能力的生物材料也成为影响生物传感器发展的一个重要因素。由于生物传感器的再生能力相对较差,一般只能在实验室范围内实现;解决生物传感器的大批量生产和循环再生是降低生物传感器的生产成本,促进其进一步发展的一项重要手段。Karaseva等^[46]将金纳米颗粒修饰于石英晶体微天平作为信号增效,构建了灵敏度较高的压电免疫传感器用于农药2,4-D的检测,最低检测限达到13.0 ng/mL。所制备的传感器可以通过简单浸渍打破抗原-抗体的结合而再生,可重复使用9次,而灵敏度不降低。

近年来,随着分子印迹聚合物的相关研究的日益深入,其也被用于构建用于农兽药残留检测的仿生传感器。分子印迹聚合物可以通过分析物结构定制,具有高选择能力,环境稳定性好的优点,同时可大量合成,非常适合用于生物传感器的生物识别元件的替代品。这类研究的重心在于分子印迹体系与传感分析体系之间的相容性以及克服聚合体系的电子传递壁垒。Pan Mingfei等^[47]将多壁碳纳米管和Salen-Co(III)成功引入甲硫咪唑分子印迹聚合体系,依靠碳纳米管的导电性和Salen-Co(III)的催化特征,同时实现聚合体系电子传递和催化分析物氧化提高灵敏度的目的。Kong Lingjie等^[48]则在自组装金纳米粒子的玻碳电极上电沉积了莱克多巴胺分子印迹聚合物膜,依靠金纳米粒子的高比表面积改善分子印迹膜的传质性能,获得了良好的效果。

以分子印迹聚合物为传感识别元件的其他类型的传感器也相继被研制出来,实现了多技术的优势统一,对食品中农兽药残留检测的新技术、新手段的开发有重要的推进作用。Li Hui等^[49]采用循环伏安法和电化学阻抗谱考查了分子印迹电沉积聚合过程,并以聚槲皮素/聚间

苯二酚/金纳米粒子为基础构建电容式分子印迹仿生传感器,实现了对有机磷农药甲基对硫磷的快速、灵敏、实时性的分析检测。

微流控芯片技术可将样品制备、反应、分析等过程高度集成,当用于检测时成为微全分析系统。具有灵敏度高,成本廉价、检测快速的优势,对食品安全检测设备上可以实现真正的意义的便携化^[50]。但目前为止,由于集成化等问题,针对食品中农兽药残留检测的相关报道相对较少。郭红斌等^[51]成功制作出一种用于检测有机磷农药的聚二甲基硅氧烷微流控传感器,该传感器集成了光纤和用于固定有机磷水解酶的SU-8圆柱,检测原理基于反应产物对光的吸收,对不同浓度有机磷农药有良好响应。

4 结 语

作为目前主流的农兽药残留分析方法,仪器分析、免疫分析、传感器及芯片分析在近几年来均取得了较为显著的研究进步,也为食品安全检测领域的相关研究工作的开展提供了坚实的基础和平台。但各种分析方法不可否认仍然存在技术缺点和不足,仍然需要广大科研工作者的继续努力。食品中农兽药残留分析是一门综合性很强、涉及面很广的分析科学。由于食品样品的复杂性和检测的特殊要求,农兽药残留分析检测面临巨大的挑战。尤其体现在检测通量、便捷化程度、灵敏度等方面如何满足现代高效、快速的生活节奏的要求上。另一方面,随着科学技术的不断发展,各项分析技术和手段也必将不断地更新、发展和完善,更加匹配政府监管部门、生产企业、大众的实际需要。此外,建立健全相关食品安全问题的监测体系,规范生产企业合理使用农药和兽药,从源头上杜绝食品中农兽药残留,对提高农产品的质量 and 实现可持续发展具有重要的意义。

参考文献:

- [1] 褚洪蕊,唐景春.农产品中农兽药残留检测技术与应用研究[C]//第二届全国农业环境科学学术研讨会论文集.天津:南开大学,2007: 656-661.
- [2] 于红卫,曲青,郝文.食品中27种农药残留量的高效液相色谱-串联质谱测定法[J].职业与健康,2012,27(23): 2704-2706.
- [3] 朱盼,苗虹,杜娟,等.食品中农药多残留检测新技术研究进展[J].食品安全质量检测学报,2013,4(1): 3-10.
- [4] LU Dasheng, LIN Yuanjie, FENG Chao, et al. Determination of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in fishery and aquaculture products using sequential solid phase extraction and large volume injection gas chromatography/tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography B, 2014, 945: 75-83.
- [5] 刘瑜,赵颖,李晓东,等.用超高效液相色谱-串联质谱法同时检测浓缩饲料中的多种兽药残留[J].化学通报,2013,76(2): 157-162.
- [6] MATSUOKA T, AKIYAMA Y, MITSUHASHI T. Application of

- multi-residue analytical method for determination of 496 pesticides in frozen gyoza dumplings by GC-MS and LC-MS[J]. *Journal of Pesticide Science*, 2011, 36(4): 486-491.
- [7] LI Jing, DONG Fengshou, XU Jun, et al. Enantioselective determination of triazole fungicide simeconazole in vegetables, fruits, and cereals using modified QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) coupled to gas chromatography/tandem mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 702(1): 127-135.
- [8] 程慧. 液相色谱-串联质谱技术在动物源性食品兽药残留检测中的应用研究[D]. 天津: 南昌大学, 2013: 109-110.
- [9] KARAGEORGOU E, ARMENI M, MOSCHOU I, et al. Ultrasound-assisted dispersive extraction for the high pressure liquid chromatographic determination of tetracyclines residues in milk with diode array detection[J]. *Food Chemistry*, 2014, 150: 328-334.
- [10] 康永锋, 邹世文, 段吴平, 等. 超声波-微波辅助提取-高效液相色谱法同时检测羊肉组织中4种非甾体抗炎药物残留[J]. *色谱*, 2010, 23(11): 1056-1060.
- [11] TOGOLA A, BARAN N, COUREAU C. Advantages of online SPE coupled with UPLC/MS/MS for determining the fate of pesticides and pharmaceutical compounds[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, 406(4): 1181-1191.
- [12] SAJID M, NA N, SAFDAR M, et al. Rapid trace level determination of sulfonamide residues in honey with online extraction using short C-18 column by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1314: 173-179.
- [13] ZHANG Li, WANG Yu, SUN Cheng, et al. Simultaneous determination of organochlorine, organophosphorus, and pyrethroid pesticides in bee pollens by solid-phase extraction cleanup followed by gas chromatography using electron-capture detector[J]. *Food Analytical Methods*, 2013, 6(6): 1508-1514.
- [14] TAO Yanfei, ZHU Fangwei, CHEN Dongmei, et al. Evaluation of matrix solid-phase dispersion (MSPD) extraction for multi-fenicals determination in shrimp and fish by liquid chromatography-electrospray ionisation tandem mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2014, 150: 500-506.
- [15] ABDULRA'UF L B, TAN G H. Multivariate study of parameters in the determination of pesticide residues in apple by headspace solid phase microextraction coupled to gas chromatography mass spectrometry using experimental factorial design[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(4): 4344-4348.
- [16] 曹慧, 陈小珍, 朱岩, 等. 多壁碳纳米管固相萃取技术同时测定蜂蜜中多类兽药残留[J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(12): 2710-2715.
- [17] HERRERA-HERRERA A V, HERNANDEZ-BORGES J, AFONSO M M, et al. Comparison between magnetic and non magnetic multi-walled carbon nanotubes-dispersive solid-phase extraction combined with ultra-high performance liquid chromatography for the determination of sulfonamide antibiotics in water samples[J]. *Talanta*, 2013, 116: 695-703.
- [18] LIU Xiaodan, YU Yingjia, ZHAO Meiyang, et al. Solid phase extraction using magnetic core mesoporous shell microspheres with C18-modified interior pore-walls for residue analysis of cephalosporins in milk by LC-MS/MS[J]. *Food Chemistry*, 2014, 150: 206-212.
- [19] QUESADA-MOLINA C, CLAUDE B, GARCÍA-CAMPAÑA A M, et al. Convenient solid phase extraction of cephalosporins in milk using a molecularly imprinted polymer[J]. *Food Chemistry*, 2012, 135: 775-779.
- [20] SHI Yin, PENG Dongdong, SHI Changhua, et al. Selective determination of trace 17 β -estradiol in dairy and meat samples by molecularly imprinted solid-phase extraction and HPLC[J]. *Food Chemistry*, 2011, 126: 1916-1925.
- [21] FAN S, ZOU J H, MIAO H, et al. Simultaneous and confirmative detection of multi-residues of beta(2)-agonists and beta-blockers in urine using LC-MS/MS/MS coupled with beta-receptor molecular imprinted polymer SPE clean-up[J]. *Food Additives and Contaminants part A-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2013, 30(12): 2093-2101.
- [22] TANG Kaijie, GU Xiaohong, LUO Qiushui, et al. Preparation of molecularly imprinted polymer for use as SPE adsorbent for the simultaneous determination of five sulphonylurea herbicides by HPLC[J]. *Food Chemistry*, 2014, 150: 106-112.
- [23] YAN Hongyuan, SUN Ning, HAN Yehong, et al. Ionic liquid-mediated molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with gas chromatography-electron capture detector for rapid screening of dicofol in vegetables[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1307: 21-26.
- [24] LIU Suting, YAN Hongyuan, WANG Mingyu, et al. Water-compatible molecularly imprinted microspheres in pipette tip solid-phase extraction for simultaneous determination of five fluoroquinolones in eggs[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(49): 11974-11980.
- [25] PIAO Chunying, CHEN Ligang. Separation of Sudan dyes from chilli powder by magnetic molecularly imprinted polymer[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1268: 185-190.
- [26] XU Zhou, DING Li, LONG Yanjiao, et al. Preparation and evaluation of superparamagnetic surface molecularly imprinted polymer nanoparticles for selective extraction of bisphenol A in packed[J]. *Food Analytical Methods*, 2011, 3(8): 1737-1744.
- [27] CHEN Ligang, LIU Jun, ZENG Qinglei, et al. Preparation of magnetic molecularly imprinted polymer for the separation of tetracycline antibiotics from egg and tissue samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(18): 3710-3719.
- [28] KONG Xuan, GAO Ruixia, HE Xiwen, et al. Synthesis and characterization of the core-shell magnetic molecularly imprinted polymers (Fe_3O_4 @MIPs) adsorbents for effective extraction and determination of sulfonamides in the poultry feed[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1245: 8-16.
- [29] 苏建峰. 猪肉中63种有机磷农药的气相色谱筛选与气质联用确证方法[J]. *分析测试学报*, 2009, 27(12): 1298-1302.
- [30] HE Yan, LIU Yanhong. Assessment of primary and secondary amine adsorbents and elution solvents with or without graphitized carbon for the SPE clean-up of food extracts in pesticide residue analysis[J]. *Chromatographia*, 2007, 65(9): 581-590.
- [31] MEI Liyun, CAO Biyun, YANG Hong, et al. Development of an immunoaffinity chromatography column for selective extraction of a new agonist phenylethylamine A from feed, meat and liver samples[J]. *Journal of Chromatography B*, 2014, 945: 178-184.
- [32] 高洁, 苗虹. 兽药残留检测技术研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2013, 4(1): 11-18.
- [33] JESTER EDWARD L E, ABRAHAM A, WANG Yuesong, et al. Performance evaluation of commercial ELISA kits for screening of furazolidone and furaltadone residues in fish[J]. *Food Chemistry*, 2014, 145: 593-598.
- [34] TESTE B, DESCROIX S. Colloidal nanomaterial-based immunoassay[J]. *Nanomedicine*, 2012, 7(6): 917-929.
- [35] ZHANG Hongcai, LIU Chunyan, LIU Guoyan, et al. A portable photoelectric sensor based on colloidal gold immunochromatographic strips for rapid determination of clenbuterol in pig urine[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2012, 40(6): 852-856.

- [36] LI Shuqun, SONG Juan, YANG Hong, et al. An immunochromatographic assay for rapid and direct detection of 3-amino-5-morpholino-2-oxazolidone (AMOZ) in meat and feed samples[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2014, 94(4): 760-767.
- [37] 田玮. 基于量子点的荧光免疫分析在农兽药残留检测中的应用研究[J]. 吉林农业, 2012, 271(9): 79-80.
- [38] XU Zhenlin, ZHANG Shiwei, SUN Yuanming, et al. Monoclonal antibody-based fluorescence polarization immunoassay for high throughput screening of furaltadone and its metabolite AMOZ in animal feeds and tissues[J]. Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening, 2013, 16(6): 494-502.
- [39] MI Tiejun, WANG Zhanhui, EREMIN S A, et al. Simultaneous determination of multiple (fluoro) quinolone antibiotics in food samples by a one-step fluorescence polarization immunoassay[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(39): 9347-9355.
- [40] XU Zhenlin, WANG Qiang, LEI Hongtao, et al. A simple, rapid and high-throughput fluorescence polarization immunoassay for simultaneous detection of organophosphorus pesticides in vegetable and environmental water samples[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 708(1/2): 123-129.
- [41] SONG Pei, MENG Meng, EREMIN S A, et al. Development of a fluorescence polarization immunoassay for rapid determination of sarafloxacin in milk and pig urine[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012, 40(8): 1247-1251.
- [42] DUTTA R R, PUZARI P. Amperometric biosensing of organophosphate and organocarbamate pesticides utilizing polypyrrole entrapped acetylcholinesterase electrode[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2014, 52: 166-172.
- [43] JIN Wenjie, YANG Gongjun, SHAO Hongxia, et al. A label-free impedimetric immunosensor for detection of 1-aminohydantoin residue in food samples based on sol-gel embedding antibody[J]. Food Control, 2014, 39: 185-191.
- [44] PAN Mingfei, KONG Lingjie, LIU Bing, et al. Production of multi-walled carbon nanotube/poly (aminoamide) dendrimer hybrid and its application to piezoelectric immunosensing for metolcarb[J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2013, 188: 949-956.
- [45] WANG Mingyan, HUANG Junrao, WANG Meng, et al. Electrochemical nonenzymatic sensor based on CoO decorated reduced graphene oxide for the simultaneous determination of carbofuran and carbaryl in fruits and vegetables[J]. Food Chemistry, 2014, 151: 191-197.
- [46] KARASEVA N A, ERMOLAEVA T N. Piezoelectric immunosensors for the detection of individual antibiotics and the total content of penicillin antibiotics in foodstuffs[J]. Talanta, 2014, 120: 312-317.
- [47] PAN Mingfei, FANG Guozhen, DUAN Zhenjuan, et al. Electrochemical sensor using methimazole imprinted polymer sensitized with MWCNTs and Salen-Co(III) as recognition element[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2012, 31: 11-16.
- [48] KONG Lingjie, PAN Mingfei, FANG Guozhen, et al. Molecularly imprinted quartz crystal microbalance sensor based on poly (o-aminothiophenol) membrane and Au nanoparticles for ractopamine determination[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2014, 51: 286-292.
- [49] LI Hui, WANG Zhihua, WU Bowan, et al. Rapid and sensitive detection of methyl-parathion pesticide with an electropolymerized, molecularly imprinted polymer capacitive sensor[J]. Electrochimica Acta, 2012, 62: 319-326.
- [50] 汪美凤, 胡娟, 郑刚, 等. 微流控芯片在食品安全分析中的应用[J]. 食品工业科技, 2011, 32(2): 401-407.
- [51] 郭红斌, 陈国平, 兰文升, 等. 一种用于有机磷农药检测的微流控传感器[J]. 传感器与微系统, 2011, 30(6): 84-86.