

农兽药多残留检测方法的研究进展

郭浩^{1,2}, 王燕飞¹, 邹明强¹, 于东升³, 刘小雷², 云彩麟², 杜景娇¹, 朱萧燕¹

(1. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100123; 2. 内蒙古医学院, 内蒙古呼和浩特 010059;

3. 内蒙古精神卫生中心, 内蒙古呼和浩特 010010)

摘要: 农药污染和兽药残留已对环境 and 人类健康构成严重威胁, 农产品的质量安全问题日益突出, 迫切需要开发简便、价廉、快速的农兽药多残留检测技术。目前, 国内外在农兽药多残留检测方面的研究得到了长足的进展, 研制出各种适合于农兽药多残留的检测方法。文章主要介绍了仪器分析法、免疫分析法在农兽药多残留检测中的研究进展和应用现状, 讨论了各种检测方法存在的问题, 并且对检测方法的发展进行了展望。

关键词: 农兽药多残留; 检测方法; 食品安全; 仪器分析; 免疫分析

中图分类号: S859.84

文献标识码: B

文章编号: 1671-7236(2012)01-0050-06

农兽药残留危害人们的健康, 是食品安全检测的关注焦点(冯忠泽, 2009)。严格控制农兽药残留、加强对食品安全检测方法的研究, 特别是快速、灵敏、准确、简便的检测方法, 对保护生态环境, 保障人类健康有着重要意义。农药残留(pesticide residues)简称农残, 指任何由于使用农药而在食品、农产品和动物饲料中出现的特定物质, 包括农药本身的残留及被认为具有毒理学意义的农药衍生物, 如农药转化物、代谢物、反应产物和杂质的残留。大剂量的有机磷农药可使人产生肌束震颤、呼吸困难、瞳孔明显缩小、意识轻度障碍, 严重时可致人死亡。兽药残留是指动物产品的任何可食用部分所含兽药的母体化合物或其代谢物, 以及与兽药有关杂质的残留, 是动物性食品中最重要的污染源之一, 与动物性食品安全息息相关(周明霞, 2009)。动物性食品中存在的药物残留问题不仅会造成急性中毒、过敏反应、细菌耐药性、人体菌群失调、致癌、致畸、致突变等严重后果而损害人们的健康, 而且会给国家经济造成巨大损失, 并损害中国动物性食品在国际贸易中的声誉(蔡春平等, 2009)。对农兽药残留的监测与控制已是目前国内外兽药研究开发和使用管理的重要内容, 各个国家和国际组织对其休药期和最高残留限量(maximum residue limits, MRLs)作出了规定, 中国也做了严格的限制。为了实现监管的目

标, 有效的检测方法必不可少。然而针对单一类型的农兽药残留的分析方法很难适应新的分析要求, 有必要寻找适合于农兽药多残留的检测方法。因此, 文章就农兽药多残留的检测方法进行了综述, 旨在进一步推动农兽药多残留快速检测技术的研发, 促进畜牧业又快又好发展, 切实保障中国食品安全水平的不断提高。

1 仪器分析法

1.1 气相色谱法 气相色谱法(gas chromatography, GC)是以气体为流动相的色谱过程, 具有分离效率高、分析速度快、选择性较好、样品用量少、检测灵敏度较高、操作简单、费用低等优点, 是分析有机化合物不可缺少的一种手段, 广泛应用于分离分析气体和易挥发或可转化为易挥发的液体及固体(Ding 等, 2005)。20世纪60年代气相色谱应用于农药和兽药残留分析以来, 大大提高了农兽药残留量的检测水平。目前, 该法已成为最典型、应用最广的分析方法。

方波等(2010)建立气相色谱测定蔬果中6种菊酯类农药的方法, 采用乙腈均浆提取样品中的菊酯类农药, 通过固相萃取仪提取净化, 用ECD检测器对6种菊酯类农药进行检测, 最低检测限为0.0011~0.0035 mg/kg, 加标回收率为83.6%~105.7%。该方法简单、净化效果好、回收率高, 适合于蔬果等各类复杂样品中多种菊酯类农药残留的测定。彭金云等(2010)建立了使用超声波强化萃取—氢火焰离子化检测器气相色谱法(FID/GC)检测甘蔗中二硫化磷酸酯、特丁硫磷残留量的方法。当二硫化磷酸酯的浓度为0.80~3.20 μg/mL, 特丁硫磷的浓度为0.96~3.20 μg/mL时, 药物浓度与峰面

收稿日期: 2011-06-17

作者简介: 郭浩(1987—), 男, 内蒙古人, 硕士, 研究方向: 心血管药理学及抗精神病药理学。

通信作者: 邹明强(1964—), 男, 研究员, 博士。E-mail: mingqiangz@sina.com

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划(2009BAK61B00)。

积呈良好的线性关系;样品加标平均回收率为 81.58%~84.77%,相对标准偏差(RSD)为4.69%~6.68%。薄力影等(2010)对牛奶中的二甲基磷酸酯、二硫化磷酸酯、丙烯磷酸酯、二甲基硫代磷酸酯、倍硫磷、马拉硫磷和甲基对硫磷的毛细管气相色谱检测条件进行改进,利用丙酮-乙腈(体积比为 1:4)提取液萃取牛奶样品中的 7 种有机磷农药,程序升温毛细管气相色谱法测定。7 种有机磷农药的平均回收率为 78.2%~125.9%,检测限为 0.006~0.02 mg/kg。

1.2 高效液相色谱法(HPLC) 高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)是现代分离测定的重要手段,几乎所有的化合物包括高极性/离子型待测物和大分子物质均可用 HPLC 进行测定。该方法不受样品挥发度和热稳定性的限制,其分离机制与常规色谱柱相同,但填料更加精细(0.5~10 μm)。采用高效色谱柱、高压泵、高灵敏度的检测器、柱前或柱后衍生化技术及计算机联用等,大大提高了液相色谱的检测效率、灵敏度、速度和操作自动化程度,在残留检测方面得到了广泛的应用,但亦有溶剂消耗量大、色谱柱价格较贵、存在环境污染等缺点。

张林田等(2007)建立高效液相色谱法检测水产品中恶喹酸残留方法。样品以乙腈为提取剂,经浓缩、甲醇-水溶解、正己烷脱脂净化,用高效液相色谱荧光检测器测定,保留时间定性,外标法峰面积定量。在 10.0~80.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内标准曲线相关系数为 0.9998,20~50 $\mu\text{g/kg}$ 水平的添加回收率 86.4%~107.1%,3 个浓度水平测定结果的相对标准偏差为 6.23%~8.45%,检测限为 20 $\mu\text{g/kg}$ 。Stoev 等(2008)建立了动物源性食品(肉类、肾)中的 10 种常用磺胺类药物的 HPLC-FLD 检测法,最低检测限可达 1.000~5.000 $\mu\text{g/kg}$,在添加 1.000、5.000、10.000 $\mu\text{g/kg}$ 时其回收率分别为 64.00%、68.00%、75.00%。Roybal 等(2002)采用荧光 HPLC 检测了鲶鱼、虾、鲑鱼组织中的环丙沙星、恩诺沙星、沙拉沙星和二氟沙星残留量。将鱼组织用酸化乙醇提取,在阳离子交换固相萃取柱中离析,甲醇洗脱,配荧光检测器的 LC 分析,检测限可达 20 $\mu\text{g/kg}$,回收率为 56%~93%。

1.3 色谱联用技术

1.3.1 气相质谱联用(GC-MS) 近年来,气相色谱联用技术发展迅速,GC-MS 联用(气质联用)得到

了广泛的应用(Pfenning 等,2000; Andrzej 等,2003)。它既有气相色谱的高分离性能,又有质谱准确鉴定化合物结构的特点,可达到同时定性、定量的目的。GC-MS 联用可根据样品中待测组分在图谱上的保留时间和此保留时间内残留药物分子裂解的特征离子碎片,由质谱仪按其分子质量和分子结构对药物进行准确定性,并以此作为定量的依据,从而克服了由于未净化掉的杂质峰与药物保留时间重叠而造成将杂质峰误判为药物的缺点。

郭永泽等(2010)用气相色谱法-质谱联用法同时检测大白菜、苹果、大豆和豆沙中 211 种农药残留。农药经乙腈-水溶液匀质提取, C_{18} 固相萃取柱净化和 PSA 固相萃取柱净化,洗脱液浓缩后用丙酮-正己烷(1:1)溶解,经 HP-5MS 石英毛细管柱分离后,用气相色谱-质谱联用仪采用选择离子扫描方式测定,外标法定量。结果表明,211 种农药在 0.05~0.5 mg/L 范围内线性关系良好,相关系数为 0.975~0.998,其定量下限为 0.002~0.020 mg/kg。在 0.1 mg/kg 加标水平下,211 种农药在大白菜、苹果、大豆和豆沙中的平均回收率为 67%~117%,相对标准偏差为 1.1%~23.8%。施家威等(2010)建立了气相色谱/三重四极杆串联质谱同时分析蔬菜中 43 种农药残留的方法。采用乙腈提取样品中待测组分,经固相萃取法(SPE)净化后采用气相色谱/三重四极杆串联质谱在多反应监测(MRM)模式下进行外标法定量测定,分别对青菜进行 3 个水平(10、80、200 $\mu\text{g/kg}$)的加标回收试验,其回收率为 62.2%~170.0%,其中 36 种农药的回收率为 70.0%~120.0%,方法的相对标准偏差(RSD)小于 18%,定量限为 0.3~4.4 $\mu\text{g/kg}$,背景干扰低,灵敏度高,适合蔬菜中多种农药及杀虫剂残留的测定。

气相色谱-质谱联用法(GC-MS)主要采用电子轰击源(EI)和负离子化学源(NCI),NCI 源的气质联用法灵敏度高,检测限可达 0.1 $\mu\text{g/kg}$ 。由于氯霉素、甲砒霉素和氟苯尼考在硅烷化后均有几个丰度较大的碎片离子,易于定性鉴别,所以 GC-MS 对胺苯醇类药物残留的检测灵敏。Nagaka 等(1996)用 GC-MS 法检测了黄尾鱼肌肉中的氯霉素、甲砒霉素和氟苯尼考,加样回收率大于 65%,最低检测限为 5 $\mu\text{g/kg}$ 。但极性较高、难以气化的化合物在进行 GC-MS 分析前需要进行衍生化,由于衍生化的过程较为繁琐,GC-MS 法在检测磺胺类

药物时需要衍生化去掉分子中的极性基团(如氨基)才能达到满意的效果。Reeves(1999)建立了牛奶中磺胺类药物多残留的气质联用检测方法,样品净化后经甲基 氨基 3-氟代烷衍生化,用离子阱检测器检测,可同时检测 ST 等 9 种磺胺类药物,最低检测限为 10.0 ng/mL。

1.3.2 液相质谱联用(LC-MS) 质谱检测器可以检测多种样品,且具有高灵敏度,可以获得不同于 HPLC 检测器的大量而丰富的结构信息。液相色谱与质谱联用,可以首先将混合物分离为单个组分,再用质谱检测器进行检测;不仅可以得到更有意义的质谱数据,而且可以在一定程度上排除基质干扰,克服离子抑制现象,优化质谱检测信号。HPLC 的分离能力与质谱检测器的丰富信息与高灵敏度,使采用质谱检测器作为 HPLC 检测手段的液质联用技术成为目前发展最迅速的分析手段之一。

于维森等(2010)利用液相色谱 质谱联用法同时测定食品 37 种农药残留。采用乙腈匀浆提取,盐析离心后,经固相萃取柱净化,用乙腈+甲苯(3+1)洗脱农药,根据不同检测要求用液相色谱 质谱联用法检测农药多残留组分。结果显示,所有 37 种农药均在 40 min 内流出,农药标准的线性范围为 0.01~1.0 $\mu\text{g/mL}$,相关系数均在 0.99 以上,低、高浓度加标回收率均在 78%~96%之间,相对标准偏差均小于 10%,方法最低检测限为 0.001~0.04 mg/kg(S/N=3)。李小运等(2010)建立了蜂蜜中 11 种磺胺类药物残留的高效液相色谱 串联四极杆质谱联用测定方法。该方法经乙腈提取样品,流动相为乙腈和 0.1%甲酸水溶液(梯度洗脱),模式检测为电喷雾正离子 MRM,检测限为 2.0 ng/mL,定量下限为 2.0 $\mu\text{g/kg}$,线性范围为 2.0~100.0 ng/mL,加标回收率为 88.6%~98.7%,相对标准偏差为 2.84%~5.81%。

1.4 毛细管电泳技术(CE) 毛细管电泳技术(capillary electrophoresis, CE)又称高效毛细管电泳(HPCE),是 20 世纪 80 年代初期在电泳技术的基础上迅速发展起来的一种新型分离分析技术,因其具有高灵敏度、高分辨率、高速度、多分离模式、低成本、低污染等优势,已被广泛应用于各个领域(陈义,2005)。CE 应用于兽药和农药分析的主要有毛细管区带电泳(CZE)和胶束电动毛细管色谱(MEKC)。CZE 是 CE 中最简单和基本的模式,毛细管中填充适当的电解缓冲液,在高压电场下,达到

样品组分的分离。CE 尚无专用的检测器,但是有许多高灵敏度的检测器可为 CE 提供质量保证,如紫外检测器(UV)、激光诱导荧光检测器(LIF)、能提供三维图谱的二极管阵列检测器(DAD)及电化学检测器(ECD)。

国内外都做了大量利用毛细管电泳检测兽药残留的研究工作,主要包括抗生素类、合成抗菌物、抗寄生虫类和生长促进剂等。Barron 等(2002)采用 CE-DAD 检测到二氟沙星和沙氟沙星的检测限分别为 10 和 25 $\mu\text{g/kg}$,低于欧盟的最大残留限量。Sun 等在 pH 9.0 的硼酸盐缓冲体系中,通过 CE-DAD 分离猪组织中 7 种氟喹诺酮类药物,在 0.5~100 mg/L 浓度范围内,浓度和峰面积的线性关系达 0.9994。

用 CE 检测农药残留,国内起步较晚,国外研究较早。常用 UV、DAD、LIF 检测器联用检测分析食品中的农药残留。Susse 等(2007)用 MEKC-UV,在添加 30 mmol/L SDS 的硼酸缓冲溶液(pH 8)中,同时分离并检测了苯胺灵等 3 种氨基甲酸酯类农药及甲基对硫磷、乙基对硫磷等 3 种有机磷类农药,其检测限可达到 0.108~0.113 mg/L。利用高盐叠加作用,采用 MEKC-UV 检测法,可分离 8 种多残留杀菌剂,检测限为 $\mu\text{g/L}$ 级,相对标准偏差在 2.1%~5.9%。

2 免疫分析法

随着免疫技术的不断完善和发展,自 20 世纪 80 年代逐渐应用于农兽药残留的检测分析中。由于免疫分析技术灵敏快速,在农兽药多残留分析领域的应用逐渐受到重视。在免疫分析中,由于受到抗原抗体特异性结合的影响,农兽药多残留可分为基于针对同类药物和针对不同种类药物进行检测,具体方法有酶联免疫分析、胶体金免疫层析、荧光偏振免疫分析及蛋白质芯片等。

针对同类药物的农兽药多残留免疫分析法的基本原理是根据一类待测药物的共性结构或共有结构特征,设计并合成突出其结构特征的半抗原,半抗原与大分子蛋白质偶联后作为全抗原并免疫动物,通过细胞融合获得杂交瘤细胞,收集并纯化杂交瘤细胞分泌的类特异性抗体(或称宽谱特异性抗体、广谱特异性抗体),利用抗体建立免疫分析法。

2.1 酶联免疫分析法(ELISA) 氨基糖苷类抗生素是由氨基糖(单糖或双糖)与氨基环醇形成的苷,其抗菌谱广,抗菌活性强,是一类常用的抗生素。新

霉胺是新霉素的降解产物,其两元环结构与其他氨基糖苷类药物的公共部分结构相似,王忠斌等(2008)采用新霉胺作为半抗原,通过戊二醛法合成新霉胺免疫原对日本大耳白进行免疫,获得针对氨基糖苷类抗生素的高效价抗体,建立氨基糖苷类抗生素多残留的直接竞争 ELISA 分析方法,从而快速检测新霉素、卡那霉素、庆大霉素、链霉素等兽药中常用的氨基糖苷类抗生素。该方法结果显示,新霉素、卡那霉素、庆大霉素、链霉素的检测限分别为 0.2、0.35、0.15、20 mg/kg,其中新霉素、卡那霉素和庆大霉素的检测限均低于中国规定的最高残留限量 0.5 mg/kg。

氟喹诺酮类 (fluoroquinolones, FQs) 药物是第 3 代喹诺酮类药物,因抗菌谱广、抗菌活性强、生物利用率高和交叉耐药性小等特点而得到广泛应用。FQs 药物的主要结构部分相同或相近,有共同的 V β T3⁺ 细胞识别的抗原决定簇。从理论上讲,设计与合成具有 FQs 药物共同结构特征的半抗原与人工抗原,就有可能得到对多种该类物质都有识别能力的抗体。但 FQs 药物母核在 2~3 部位连接有不同的取代基,因此制备 FQs 类药物簇特异性抗体尚存在一定的技术难点。潘孝成等(2007)将氧氟沙星(OFL)、二氟沙星(DIF)和诺氟沙星(NOR)3 种人工免疫原按 1:1:1 混合后免疫家兔获得多抗血清,建立了氧氟沙星、二氟沙星和诺氟沙星的多残留间接竞争酶免疫吸附测定法,中值(IC₅₀)分别为 231.57、245.32、186.14 ng/mL;最低检测限(LOD)分别为 1.62、1.86、1.07 ng/mL;标准曲线在 2~10000 ng/mL 均有良好的线性关系($r \geq 0.9885$)。OFL、DIF 或 NOR 以浓度 15~10000 ng/mL 向牛奶中添加时,药物能较好地回收,回收率均为 71.70%~94.53%。

有机磷农药含有芳香环,半抗原分子含有苯环可大大提高制备抗体的成功率,根据这一特征设计合成了含芳香环有机磷农药的半抗原。Liu 等(2009)合成半抗原对几种有机磷农药进行免疫分析,测得杀螟硫磷、氯吡硫磷、甲基立枯磷、倍硫磷、马拉硫磷、对硫磷的 IC₅₀ 值分别为 3.54、0.81、1.1、1.21、10.47、0.58 mg/L,交叉反应率分别为 100%、437%、322%、293%、34%、610%,结果证明制得的单克隆抗体可以识别含苯环或甲氧基的农药。唐建设(2008)合成半抗原并制得可以测定对硫磷、二嗪磷、辛硫磷、三唑磷的多克隆抗体,IC₅₀ 值分别为

0.23、0.29、0.43、3.91 mg/L,交叉反应率分别为 100%、79.31%、53.49%、5.88%。

2.2 胶体金免疫层析法 张志健等(2007)用胶体金免疫层析方法对中大型猪配合饲料进行克伦特罗和莱克多巴胺含量检测,用阴性猪尿样本(莱克多巴胺、克伦特罗均为阴性)、添加 20 ng/mL 莱克多巴胺标准品、20 ng/mL 克伦特罗标准品和同时添加 20 ng/mL 莱克多巴胺标准品与 20 ng/mL 克伦特罗标准品的猪尿样本进行测试。试验结果表明,猪尿样本中莱克多巴胺、克伦特罗同时存在条件下,最低检测限可达到 10 ng/mL。

2.3 荧光偏振免疫分析法(FPLA) 近年来,有学者利用荧光偏振免疫分析方法(FPLA)进行农兽药多残留检测。FPLA 是以免疫竞争原理和荧光偏振原理为基础的一种以快速筛选为目的的分析技术,主要用于测定小分子质量物质(抗原),即检测荧光标记抗原在结合特异性的抗体前后荧光偏振值的变化,是均相的竞争免疫分析方法(王战辉等,2007)。Eremin 等(2008)利用磺胺类药物的半抗原获得了抗磺胺类药物的多克隆抗体,同时利用该半抗原与 FITC 合成 Tracer,建立针对磺胺类的 FPLA 方法,对常用磺胺类药物的 IC₅₀ 分别为磺胺甲氧吡嗪 110 μ g/mL,磺胺氯吡嗪 216 μ g/mL,磺胺噻唑 10.2 μ g/mL,磺胺甲噻二唑 12.4 μ g/mL,磺胺嘧啶 16.5 μ g/mL,磺胺二甲基嘧啶 17 μ g/mL。

针对不同种类药物进行同时检测的免疫分析法需要利用同一体系将不同药物的抗原、抗体同时进行反应,这一技术要求非常适合当今农兽药残留检测的需要。前文所述的免疫分析法只是针对一类有共同结构的物质进行检测,也未能达到对不同种类药物进行同时检测的要求,因此建立一种高通量、快速、灵敏的农兽药残留检测方法势在必行。

2.4 蛋白质芯片 液态芯片技术有效地整合了荧光编码微球术、激光分析技术、流式细胞术、高速信号处理技术等多项科技成果,具有自由组合、高通量、高速度、灵敏度高等特点,目前有学者将这一技术运用于农兽药的多残留检测。刘楠等(2010)利用高通量液态芯片技术以常用的 7 种农兽药(氯霉素、克伦特罗、雌二醇、泰乐菌素、阿特拉津、吡虫啉和甲萘威)为待测靶标物,通过优化条件,使抗原抗体基本完全反应,操作简便快捷,最多可同时检出 7 种农兽药残留靶标物;试验结果表明,高通量悬浮芯片检测标准回归曲线方程和 R² 表现良好,7 种药物的检

测范围均在 0.05~3130 $\mu\text{g/L}$ 之间;在对含有多种农兽药残留的不同盲样的检测中,检测浓度值与实际浓度的相对偏差较小。高通量液态技术为多农兽药残留的快速检测提供了新方法,此系统可用于多农兽药残留实际样品的初步检测,整个检测过程仅耗时 1~2 h,基本上满足了多农兽药残留检测灵敏、特异、快速和高效的需求。

郭志红等(2010)应用固相芯片技术建立了动物组织(猪肉、猪肝和鸡肉、鸡肝)中重要兽药(链霉素、恩诺沙星、磺胺二甲嘧啶)的高通量筛选方法。试验根据各种兽药的抗原抗体的性质,综合国家对各种兽药的最高残留限量的规定,采用美国某公司生产的醛基芯片进行点样,测定 3 种药物的 IC_{50} 值分别为 2.0、20.0、5.0 ng/mL 。在动物组织中分别添加 4 个浓度的 4 种药物后测得的回收率均在 80%~120% 之间,表明固相芯片试剂盒具有非常高的并行处理能力,可以在一张芯片上同时检测 2 种以上的兽药。

3 小结与展望

随着全球经济一体化和食品贸易国际化,食品安全已成为一个世界性的挑战和全球重要的公共卫生问题,其中农兽药残留是影响食品安全的重要因素之一,不仅带来了严重的生态环境问题,影响人民的身体健康,而且已成为影响中国农副产品质量和国际竞争力的重要限制因素,所以,对农兽药残留的检测格外重要。

综上所述,目前农兽药多残留主要检测方法有仪器分析法和免疫分析法等。仪器分析法具有较高的灵敏度、准确度和精确度,作为确证的方法必不可少,但该方法所用仪器设备昂贵、操作繁琐费时而且需要专业的操作人员、前处理复杂不能实现快速检测,这在一定程度上限制了其普及和应用;免疫分析法具有灵敏、快速、高通量筛选优化等优点,已成为目前农药多残留检测的重要方法,但目前现有的分析方法很不成熟,其稳定性、灵敏度和重复性等问题未得到很好的解决。所以现阶段有必要努力探索来克服这些检测方法的弊端,笔者认为应从以下几个方面着手进行研究:①结合计算机模拟等手段设计突出检测对象共性结构的半抗原,避免半抗原设计的盲目性并节省研究成本;②考虑用树枝状大分子骨架定点、定量连接半抗原构成全抗原,使免疫的剂量可控并在避免耐受的基础上制备高质量抗体;③借鉴开发成功的单残留检测产品盒的缓冲溶液体

系,同时考虑多个药物提取液的优化问题以提高检测方法的稳定性;④采用量子点化学发光技术,增强检测的信号水平,提高检测灵敏度。

随着科学技术的日益进步,新的农兽药多残留检测方法在不断的涌现,如 WHO 推荐的时间分辨荧光免疫分析法(timed-resolved fluor immunoassay, TRFIA),是以铕(Eu)、铽(Tb)、钐(Sm)、钕(Nd)等镧系元素为标记物的一种非放射性标记免疫分析技术。其许多优点是来自镧系元素螯合物的固有特点,镧系离子螯合物受到紫外光、氮激光或氙灯等光源的激发而发射荧光时,具有背景干扰小、灵敏度高、特异性强、准确度高等特点,尤其是多标记和多信号测量的特点是目前标记技术中独一无二的;其利用不同镧系离子间的荧光波长和荧光衰变时间的差异,引入了两种或两种以上的镧系离子标记物,通过时间分辨荧光测量,同时检测试样中的多种物质。类似 TRFIA 这样具有广阔发展潜力的新兴生物技术的出现,将会给农产品及食品痕量污染物检测带来一场革命,为中国食品安全作出巨大的贡献。

参 考 文 献

- 1 于维森,王孝钢,于红卫,等.液相色谱-质谱联用法同时测定食品中 37 种农药残留[J].预防医学论坛,2010,16(12):1106~1108.
- 2 方波,蔡曦,丁坚强,等.固相萃取-气相色谱法测定蔬果菜中 6 种菊酯类农药的探讨[J].中国卫生检验杂志,2010,20(12):3156~3157.
- 3 王忠斌,王向红,徐蓓,等.糖苷类药物多残留酶联免疫分析方法的研究[J].中国食品学报,2008,8(5):120~125.
- 4 王战辉,张素霞,沈建忠,等.荧光偏振免疫分析在农药和兽药残留检测中的研究进展[J].光谱学与光谱分析,2007,27(11):2299~2306.
- 5 冯忠泽.我国兽药残留监控工作发展现状与思考[J].中国兽药杂志,2009,43(6):1~3.
- 6 刘楠,苏璞,朱茂祥,等.高通量悬浮芯片技术检测多农兽药残留[J].分析化学,2010,38(5):673~677.
- 7 张志健,王晓菲,戴绚丽.饲料中多残留金标试纸条的初步研究[J].安徽农学通报,2007,13(16):154.
- 8 张林田,陈小雪,张冬辉,等.高效液相色谱法检测水产品中恶唑酸兽药残留[J].检验检疫科学,2007,17:58~59.
- 9 李小运,王浩.液相色谱-质谱联用技术测定蜂蜜中的 11 种磺胺类残留[J].食品研究与开发,2010,31(4):105~107.
- 10 陈义.毛细管电泳技术及运用[M].北京:化学工业出版社,2005.
- 11 周明霞.我国兽药残留监控体系建设的业绩与思考[J].中国动物检疫,2009,26(1):15~16.

- 12 施家威,李继革,王玉飞,等.固相萃取 气相色谱/三重四极杆串联质谱分析蔬菜中 43 种农药残留[J].色谱,2010,28(12):1137~1143.
- 13 唐建设.有机磷农药荧光偏振及多残留分析研究[D].上海:上海交通大学,2008.
- 14 郭永泽,张玉婷,李娜,等.农产品中多种农药残留的气相色谱质谱联用法测定[J].分析测试学报,2010,29(12):1186~1195.
- 15 郭志红,王国青,王艳.蛋白芯片检测鸡猪组织中磺胺二甲嘧啶等 4 种兽药的残留[J].中国兽药杂志,2010,44(10):42~45.
- 16 彭金云,赵汉民,韦良兴,等.超声波萃取 气相色谱法对甘蔗中有机磷残留量的测定[J].安徽农业科学,2010,38(3):1129~1130.
- 17 蔡春平,王家颖,郑洁.欧盟对水产品中兽药残留及其他要求的新进展[J].中国兽药杂志,2009,43(5):44~48.
- 18 潘孝成,祁克宗,朱良强,等.氟喹诺酮类药物的多残留酶免疫分析研究[J].中国畜牧兽医,2007,34(11):126~129.
- 19 薄力影,赵新淮.牛奶中 7 种有机磷农药及其热降解的 GC 分析研究[J].中国乳品工业,2010,38(6):47~50.
- 20 Andrzej P,Jan Z,Jolanta N. Evaluation of sample preparation for control of chloramphenicol residues in porcine tissues by enzyme-linked immunosorbent assay and liquid chromatography[J]. Anal Chim Acta,2003,483(1~2):307~311.
- 21 Barron D,Jimenez-Lozano E,Bailac S,et al. Determination of difloxacin and sarafloxacin in chicken muscle using solid-phase extraction and capillary electrophoresis[J]. J Chromatogr B,2002,767:313~319.
- 22 Ding S Y,Shen J Z,Zhang S X,et al. Determination of chloramphenicol residue in fish and shrimp tissues by gas chromatography with a microcell electron capture detector[J]. J AOAC Int,2005,88(1):57~60.
- 23 Liu Y,Lou Y,Xu D,et al. Production and characterization of monoclonal antibody for class-specific determination of O,O-Dimethyl organophosphorus pesticides and effect of heterologous coating antigens on immunoassay sensitivity[J]. Microchemical,2009,93:36~43.
- 24 Nagaka T,Oka H. Detection of residual chloramphenicol,florfenicol,and thiamphenicol in yellow tail fish muscles/by capillary gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Agric Food Chem,1996(44):1280~1284.
- 25 Pfenning A P,Roybal J E,Rupp H S,et al. Simultaneous determination of residues of chloramphenicol,florfenicol,florfenicol amine,and thiamphenicol in shrimp tissue by gas chromatography with electron capture detection[J]. J AOAC Int,2000,26(1):26~30.
- 26 Reeves V B. Confirmation of multiple sulfonamide residues in bovine milk by gas chromatography-positive chemical ionization mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography B,1999,723(1/2):127~137.
- 27 Roybal J,Walker C C,Pfenning A P,et al. Concurrent determination of four fluoroquinolones in catfish,shrimp,and salmon by liquid chromatography with fluorescence detection[J]. J AOAC Int,2002,85(6):1293~1301.
- 28 Stoev G,Michailova A. quantitative determination of sulfonamide residues in foods of animal origin by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection[J]. Journal of Chromatography A,2008,71(1/2):37~42.
- 29 Sun H W,Pan H,L Y K,et al. Effective separation and simultaneous determination of seven fluoroquinolones by capillary electrophoresis with diode-array detector[J]. J Chromatogr B,2007,852:145~151.
- 30 Xu Z L,Xie G M,Li Y X,et al. Production and characterization of broad-specificity polyclonal antibody for O,O-diethyl organophosphorus pesticides and a quantitative structure-activity relationship study of antibody recognition[J]. Analytical Chemical Acta,2009,647:90~96.

Research Advance on Multi-residue Determination of Pesticides and Veterinary Drugs

GUO Hao^{1,2}, WANG Yan-fei¹, ZOU Ming-qiang¹, YU Dong-sheng³, LIU Xiao-lei²,
YUN Cai-lin², DU Jing-jiao¹, ZHU Xiao-yan¹

(1. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100123, China; 2. Inner Mongolia Medical College, Hohhot 010059, China; 3. Inner Mongolia National Center for Mental Health, Hohhot 010010, China)

Abstract: The pollutant of the residues of pesticides and veterinary drug have threaten the environment and human health, the safety of the quality of agriculture products is more and more serious, so the convenient, cheap and fast technology of detecting residues must be developed urgently. At present, many researches on pesticide and veterinary drug residues have been significantly developed in domestic and international countries, obtained various of detection methods which are suit for multi-residue of pesticides and veterinary drugs. The development and application of instrumental analysis, immunoassays in detection pesticides and veterinary drug were reviewed in this study. The limitations and prospects of detection methods were also discussed.

Key words: multiple pesticides and veterinary drug; detection method; food safety; instrumental analysis; immunoassays