

碱水解-SPE-LC-MS/MS 法快速测定动物源食品中喹乙醇代谢物残留量

Quick determination of 3-methyl-quinoxaline-2-carboxylic acid residues in animal-derived food by alkali hydrolysis-solid phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry

刘 迪^{1,2} 韩 莉^{1,2} 曾 妮^{1,2} 余婷婷^{1,2}

LIU Di^{1,2} HAN Li^{1,2} ZENG Ni^{1,2} YU Ting-ting^{1,2}

王 亨^{1,2} 王 彬^{1,2} 荣 茂^{1,2}

WANG Heng^{1,2} WANG Bin^{1,2} RONG Mao^{1,2}

(1. 湖北省食品质量与安全监督检验研究院, 湖北 武汉 430075;

2. 湖北省食品质量安全检测工程技术研究中心, 湖北 武汉 430075)

(1. Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, Wuhan, Hubei 430075, China; 2. Hubei Provincial Engineering and Technology Research Center for Food Quality and Safety Test, Wuhan, Hubei 430075, China)

摘要:建立了一种快速准确定性定量检测动物源性食品中喹乙醇代谢物 3-甲基-喹喔啉-2-羧酸(MQCA)残留量的液相色谱—串联质谱(LC-MS/MS)检测方法。样品组织通过碱水解提取 MQCA, 阴离子固相萃取柱净化, LC-MS/MS 检测, 内标法定量。结果显示, 在 0.5 ~ 50.0 ng/mL 浓度范围内, MQCA 线性关系良好, 相关系数 R^2 为 0.999 7。MQCA 检出限为 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 方法在 0.1, 0.2, 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的添加水平下, 回收率为 95.6% ~ 108.2%, 相对标准偏差为 3.4% ~ 14.3% ($n=6$)。该检测方法准确、快速、灵敏度高, 适用于动物源食品中 MQCA 残留量的检测和确证。

关键词:碱水解; 阴离子固相萃取柱; 液相色谱—串联质谱; 喹乙醇; 3-甲基-喹喔啉-2-羧酸

Abstract: A rapid quasi-deterministic quantitative method for the determination of 3-methyl-quinoxaline-2-carboxylic acid (MQCA) residues in olaquinox metabolites of animal-derived foods was developed, by using liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). The sample tissue was extracted by alkaline hydrolysis to extract MQCA, purified by anion solid phase

extraction column, and detected by LC-MS/MS, and then quantified by internal standard method. The results showed that MQCA had a good linear relationship in the concentration range of 0.5 ~ 50.0 ng/mL, and the correlation coefficient was 0.999 7. The detection limit of MQCA was 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The recovery rate was 95.6% ~ 108.2% at the addition level of 0.1, 0.2 and 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the relative standard deviation was 3.4% ~ 14.3% ($n=6$). In conclusion, the detection method above was accurate, rapid and sensitive, and suitable for detecting and confirming the residual amount of MQCA in animal foods.

Keywords: alkali hydrolysis; anion solid phase extraction column; liquid chromatography-tandem mass spectrometry; olaquinox; 3-methyl-quinoxaline-2-carboxylic acid

喹喔啉类药物是一类包含有喹喔啉-1,4-二氮氧结构^[1]通过化学合成的专用兽药,因其具有良好的抗菌和促进生长的效果,被广泛添加于禽、畜和水产养殖饲料中^[2],其中喹乙醇是喹喔啉类药物的典型代表^[3]。动物基体对于喹乙醇有蓄积作用,并且会引起动物产生畸形,对人类更是有致突变和致癌的作用^[4]。喹乙醇原药的性质不稳定,在体内代谢迅速,能产生多种代谢产物,其中的绝大多数性质也不稳定,无法被定量检测。3-甲基-喹喔啉-2-羧酸(MQCA)作为喹乙醇的主要代谢产物之一,因其代谢过程比较长,并且残留量相对稳定,现在通常都是通过测定 MQCA 的含量来间接反映喹乙醇的

基金项目:国家重点研发计划(编号:2018YFC1602302)

作者简介:刘迪,男,湖北省食品质量与安全监督检验研究院工程师,硕士。

通信作者:余婷婷(1985—),女,湖北省食品质量与安全监督检验研究院工程师,博士。E-mail:271377735@qq.com

收稿日期:2019-08-04

残留情况^[5]。中国自 2019 年 5 月 1 日起停止经营、使用喹乙醇兽药的原料药及各种制剂^[6],而早在 1998 年,喹乙醇就已经被欧盟禁止作为饲料添加剂^[7]。时至今日,MQCA 用很多检测方法可以检测^[8-12],其中液相色谱法和液相-质谱/质谱为主流的检测方式。动物源食品基质复杂,含有大量的脂肪、蛋白质等物质,液相色谱法一般需要经过相对复杂的前处理,且定性难度较大,容易产生假阳性;而液相-质谱/质谱检出限低,抗干扰能力和定性能力较强,可以在降低检出限的同时避免假阳性的产生。MQCA 的前处理方式通常为酶解和水解(酸解),酶解耗时长,酸解提取效率不高,后续净化效果不彻底,检出限高,灵敏度不足。采用液相-质谱/质谱检测也需要不断地改进优化前处理方法,缩短样品测定时间,减少基质效应,提高灵敏度的同时保证准确度,李佩佩等^[13]用免疫亲和柱对 MQCA 进行特异性吸附,效果较好,但免疫亲和柱价格成本较高,且容易堵塞^[14]。痕量污染物分析检测的重点是简化操作,减少干扰,以期提高灵敏度;而难点是分离分析物和杂质以及合适的净化方法^[15]。张小军等^[16]采用盐酸水解提取 MQCA,阴离子固相萃取柱净化,对鱼肉等水产食品的水解程度可以达到很好的效果,但对于畜禽肉水解效果并不是很理想;吴玉杰等^[17]对水解液进行反复的液液萃取,操作繁复,过程损失大。

试验拟建立碱水解提取,固相萃取法净化和液相串联质谱联用的 3-甲基-喹噁啉-2-羧酸的分析方法,为快速检测和监管动物源性食品中 3-甲基-喹噁啉-2-羧酸残留提供技术保障和参考。

1 试验部分

1.1 材料及试剂

鸡肉、猪肉、鱼:武汉市售;

阴性基质:通过国家标准方法测定验证;

3-甲基-喹噁啉-2-羧酸标准品:纯度均 $\geq 99\%$,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;

喹噁啉-2-羧酸- D_4 (quinoxaline-2-carboxylic- D_4 , QCA- D_4)标准品:纯度 $\geq 99\%$,德国 Witega 公司;

正己烷、盐酸、氢氧化钠:分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司;

乙腈、甲酸、甲醇、乙酸乙酯:质谱级,德国默克公司;

Oasis MAX 固相萃取柱:美国 Waters 公司;

试验用水:去离子水(电阻率 $\geq 18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$),Millipore-Q 超纯水仪自制。

1.2 仪器与设备

串联四级杆质谱仪:Xevo TQD 型,美国 Water 公司;

液相色谱仪:ACQUITY UPLC 型,美国 Water 公司;

高速离心机:Allegra X-15R 型,美国 Beckman

Coulter 有限公司;

电子分析天平:XS204、ME2002E 型,梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司;

旋转蒸发器:HEI-VAP/LR20 型,德国 Heidolph GmbH 公司;

超声波清洗器:Elmasonic P 型,德国艾尔玛公司;

漩涡混合仪:EOFO 基础型,美国 Talboys 公司;

水浴氮吹仪:N-EVAP24 型,美国 Organomation 公司。

1.3 标准溶液的配制

在两个 10 mL 容量瓶中分别准确称量 10 mg MQCA 和 QCA- D_4 标准品,加入甲醇溶解并稀释至刻度,配制质量浓度为 1 mg/mL 的 MQCA 标准储备液和 1 mg/mL QCA- D_4 同位素内标储备液。放置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰箱,有效期 3 个月。根据需要,用甲醇将 MQCA 和 QCA- D_4 标准储备液稀释成浓度均为 1 $\mu\text{g/mL}$ 中间标准溶液。临用前,将中间标准溶液用 0.1% 甲酸水溶液配制成 0.5~50.0 ng/mL 的同位素内标曲线,每毫升该标准工作液含有同位素内标 5 ng。

1.4 样品处理

称取 5.00 g 捣碎并已均匀混合的样品到 50 mL 的聚丙烯离心管中,然后加入 50 μL QCA- D_4 同位素内标标准溶液,加入 2 mol/mL NaOH 溶液 20 mL,涡旋均匀,60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下水解 1 h^[18]。待水解液冷却至室温后,用 10 mol/L HCl 溶液将水解液 pH 值调至 1.0 ± 0.2 ,4 000 r/min 离心 5 min,上清液转移至 50 mL 离心管中,加入 20 mL 正己烷,充分混合,4 000 r/min 离心 5 min,去除正己烷层。向离心管中加入乙酸乙酯 15 mL,涡旋混匀器上涡旋 3 min,4 000 r/min,4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下离心 5 min,将上层乙酸乙酯转移至 50 mL 鸡心瓶中。提取液用 15 mL 乙酸乙酯复提一次,合并乙酸乙酯于同一鸡心瓶中,50 $^{\circ}\text{C}$ 下旋转蒸发至干,用 5 mL 2% 氨水溶液溶解残渣,待净化。用 3 mL 甲醇和 3 mL 水活化 Oasis MAX 固相萃取柱后,所有待净化的液体均经过 MAX 固相萃取柱,等待样品溶液完全流出后,用 3 mL 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液,水和甲醇溶液依次淋洗,将流出液全部弃去。加压吹干 2 min,并用 3 mL 2% 的甲酸甲醇溶液洗脱,洗脱液收集于 15 mL 离心管中^[19]。洗脱液置于 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴下氮气吹干,将残余物用 1.0 mL 的 0.1% 甲酸水复溶,0.22 μm 有机滤膜过滤,供液相串联质谱检测。内标法定量。

1.5 液相色谱条件

色谱柱型号:Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18} 色谱柱(2.1 mm $\times$ 50 mm,1.7 μm);色谱柱温度:35 $^{\circ}\text{C}$;进样量:5 μL ;流速:0.30 mL/min;流动相 A:0.1% 甲酸水溶

液,流动相 B:乙腈;梯度洗脱过程:0.0~1.0 min,98% A; 1.0~2.5 min,98%~50% A;2.5~2.6 min,50% A;2.6~3.0 min,50%~10% A;3.0~3.2 min,10%~98% A; 3.2~5.0 min,98% A。

1.6 质谱参考条件

离子模式:正离子模式;离子源类型:电喷雾离子源 (ESI 源);离子源温度:120 ℃;扫描方式:多反应监测 (MRM)模式;毛细管电压:2.00 kV;去溶剂气:高纯 N₂, 流速:800 L/h,温度:450 ℃;锥孔气:高纯 N₂, 流速 50 L/h;碰撞气:高纯 Ar。

2 结果与分析

2.1 质谱条件的确定

分别在 ESI+和 ESI-模式下,根据目标化合物的性质和结构,选择响应最高的离子加和峰作为母离子,通过对比 ESI+和 ESI-模式下的母离子响应,确定试验在 ESI+下进行。对选定的母离子加碰撞能量击碎,同时进行离子扫描,分析可能的断裂规律以及根据二级碎片离子扫描质谱图,分别选取离子丰度相对较强的一对碎片离子作为定量离子,次强的一对碎片离子作为定性离子,最后在多反应监测模式(MRM)下分别对锥孔电压、碰撞能量进行优化。对于同位素内标物质而言,仅需一个丰度相对最强的一对碎片离子即可。表 1 中显示了最终确定多反应监测条件的质谱参数。

表 1 3-甲基-喹啉-2-羧酸和内标物的离子对及锥孔电压、碰撞能量[†]

Table 1 Ion pair and cone voltage and collision energy of MQCA and internal standard

分析物	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	锥孔 电压/V	碰撞 能量/eV
MQCA	189.0	145.0 [*]	30	15
		143.0		14
QCA-D ₄	179.0	133.0	29	17

[†] 带*的离子为定量离子。

2.2 色谱条件的确定

MQCA 为极性一般的弱酸性化合物,在 C₁₈柱上有好的保留效果^[8],因此采用 Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈(2.1 mm×50 mm,1.7 μm)的超高效液相色谱柱进行试验。同时,在正离子模式下以乙酸铵溶液作为流动相,会出现一定的离子抑制作用;而流动相中添加一定量的甲酸,减小 pH 值的同时,不仅可以改善峰型,还可以提高离子电离效率以及目标与杂质的分离度。通过对 0.1% 甲酸溶液与乙腈、甲醇分别作为有机相组成流动相的效果进行了比较。对于标准品而言,乙腈和甲醇均有较好

的峰型,甲醇作为流动相时的峰宽要大于乙腈作为流动相时的峰宽;并且分离样品时,以乙腈作为流动相时不仅灵敏度略高,并且目标物和杂质的分离效果明显要比甲醇作为流动相时的目标物和杂质的分离效果好,因此试验选择流动相为乙腈—0.1%甲酸溶液。色谱条件经过优化后,MQCA 的峰形得到改善,与基质中的杂质也有较好的分离度,峰型尖锐,整个分离过程可以在 5 min 内完成。标准溶液、空白基质样本及添加药物样本的选择离子流色谱图见图 1~3。

2.3 水解方式的选择

水解方式一般为酶水解^[20]、酸水解^[21]、碱水解^[22]3 种,MQCA 与其他兽残检测一样,也是先水解组织(破坏目标

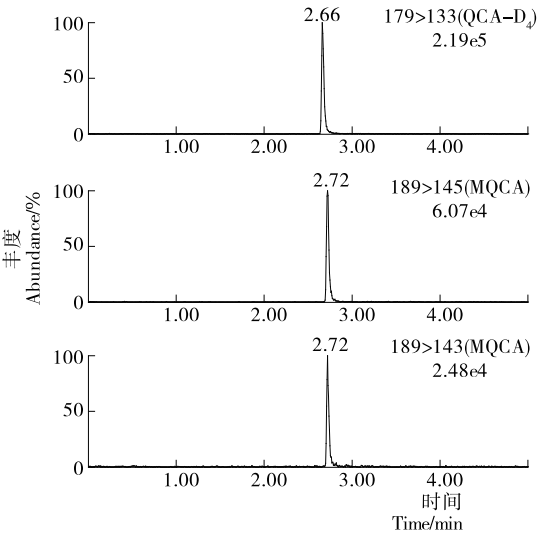


图 1 标准溶液选择离子流色谱图
Figure 1 Standard solution selection ion chromatogram

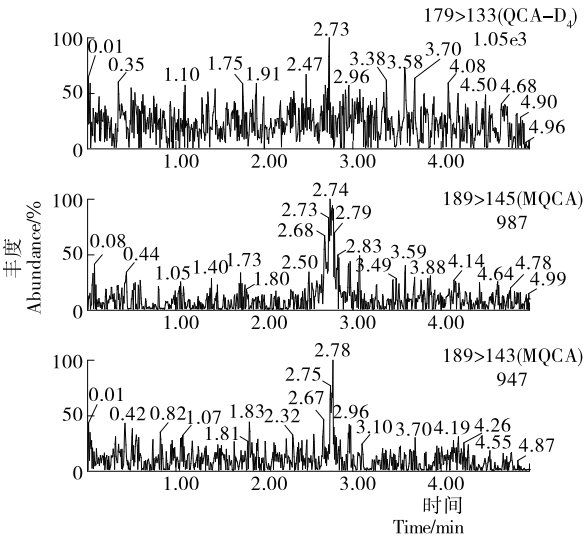


图 2 空白基质样本选择离子流色谱图
Figure 2 Blank matrix sample selection ion chromatogram

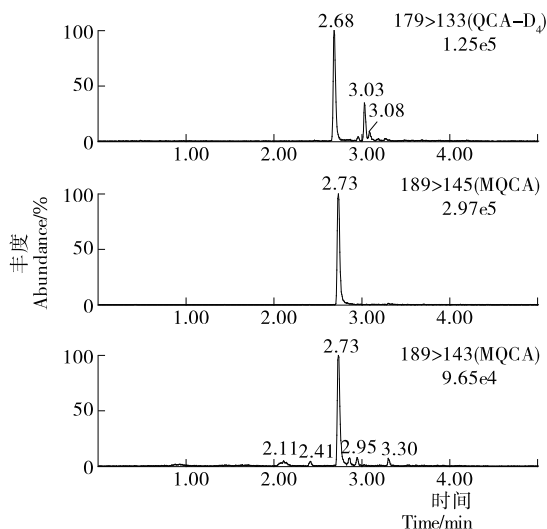


图3 添加药物样本的选择离子流色谱图

Figure 3 Selected ion chromatogram of the added drug sample

物与细胞的结合),再净化提取液,然后再检测净化液的流程。酶水解过程十分温和,需在 $(47\pm3)^{\circ}\text{C}$ 振荡水浴中反应16 h以上,酶解过程耗时长且步骤繁琐;酸水解反应相对较温和,所以对于猪肉等样品,其水解效率不高。因为MQCA与组织主要是共价结合,采用酶解和酸解的方式并不能完全将MQCA从组织中解离出来^[18]。强碱水解相对于酶解和酸解效果更好,反应通常较为剧烈,能在短时间内有效水解样品中的蛋白质并将MQCA从组织中解离出来。试验通过改变碱水解时间以及NaOH碱溶液的浓度,通过水解液状况评价水解效果。选择水解时间分别为20,40,60,80,100,120 min,NaOH溶液浓度分别采用0.2,0.5,1.0,2.0,5.0,10.0 mol/L,在 60°C 下对样品进行水解。通过对比发现,NaOH浓度太低,水解过程耗时长;NaOH浓度越高水解液相反会变得浓稠,不适合后续的提取净化过程。选用2 mol/L NaOH溶液水解60 min时,基质样品被完全水解,MQCA从样品中被完全释放出来,没有残渣剩余。因此,选择该条件进行后续试验。

2.4 净化条件的确定

动物源样品通常包含大量的蛋白质、脂肪等内源性物质,直接检测必定会产生基质效应,对检测造成影响,对设备也会造成损害。常用净化的方式有固相萃取法和液液萃取法,试验采用液液萃取法与固相萃取法结合净化的方式。大多数的文献和国家标准都是选择的MAX固相萃取小柱^[19,21-23],因为MQCA能解离形成负离子,可以与MAX上的季铵正离子发生相互作用结合。试验发现,水解液pH较大,滤液比较黏稠,若不经处理直接过固相萃取柱容易堵塞固相萃取小柱筛板,使过柱流速

变慢,导致后续净化过程无法进行,因此必须先通过液液萃取过程,将目标物萃取出来。由于MQCA呈弱酸性,水解液必须要经过酸化后MQCA才能形成分子形态,才能被乙酸乙酯萃取,并且MQCA分子在碱性条件下才能够解离形成负离子,与MAX上的季铵正离子才能充分键合。试验选择用浓盐酸对水解液进行酸化,强酸对蛋白起到一定的沉淀作用,乙酸乙酯萃取MQCA,浓缩乙酸乙酯后,用2%氨水溶液溶解残渣,通过MAX固相萃取小柱净化,整个过程符合阴离子固相萃取柱的阴离子交换作用的原理,可以达到理想的富集和净化的效果。

2.5 基质效应

将MQCA标准溶液分别用流动相和空白基质提取溶液稀释成0.5,1.0,2.0,5.0,10.0 ng/mL,均以峰面积为纵坐标,MQCA质量浓度为横坐标作图,即可分别得到标准工作曲线和基质曲线,通过两个曲线的斜率的比值可知,MQCA的基质曲线响应值约为标准曲线响应值的60%,说明MQCA在所验证基质中有一定程度的离子抑制效应,检测过程中的基质抑制效应和试验提取过程中的损耗会对定量带来误差。为了定量更加精准,在实际样品检测中既可采取基质匹配外标曲线校正法,也能采用同位素内标标准曲线法进行定量。鉴于基质匹配外表曲线校正法的操作相对比较麻烦,试验采用同位素内标标准曲线法作为最终的定量方法,MQCA和QCA化学性质相近,参考相关标准和文献^[19,23-24],选择QCA-D₄作为内标。

2.6 线性关系和检出限

根据上述所确定的液相条件、质谱参数及构建的MQCA残留的检测分析方法,对配制的0.5~50.0 ng/mL的MQCA系列标准工作曲线进行方法学指标分析。结果表明,在0.5~50.0 ng/mL浓度范围内,MQCA呈良好的线性关系,拟合曲线为 $y=0.659\ 6x+0.085\ 5$ ($R^2=0.999\ 7$)。取阴性样品,通过加入低浓度MQCA标准溶液制得浓度含量低的加标样品,按照1.4方法对样品进行处理,以3倍信噪比计算方法的检出限,根据结果,确定此方法MQCA检出限为0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ($S/N=3$)。

2.7 回收率和精密度

分别准确称取5.00 g猪肉、鸡肉、鱼肉捣碎样品(阴性),分别加入MQCA和QCA-D₄标准溶液,得到0.1,0.2,1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3个浓度添加水平的加标样,每个浓度水平做6个平行。所得样品按照1.4方法处理,通过测定浓度与添加浓度之比计算回收率,并通过6次测定的回收率得出相对标准偏差。各基质加标回收率和相对标准偏差见表2。由表2可知,动物源食品中目标化合物的回收率为95.6%~108.2%,相对标准偏差为3.4%~14.3% ($n=6$)。

表 2 鱼、鸡肉和猪肉中 MQCA 的加标回收率和相对标准偏差

Table 2 Additive recovery and relative standard deviation of MQCA in fish, chicken and pork ($n=6$)

样品	加标量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	回收率/%	RSD/%
鱼肉	0.1	108.2	12.6
	0.2	100.3	5.2
	1.0	97.2	4.1
鸡肉	0.1	95.6	10.5
	0.2	96.7	7.2
	1.0	99.3	3.7
猪肉	0.1	104.3	14.3
	0.2	97.6	4.2
	1.0	100.4	3.4

2.8 市售动物源食品的测定

采用试验方法对流通市场中的 30 批动物源食品样品(鱼、鸡肉、猪肉样品各 10 个)进行检测,结果表明,鱼肉和鸡肉样品中均未检出 MQCA;有 2 个批次的猪肉中检出了 MQCA,其残留量分别为 0.23, 3.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (根据 GB/T 20746—2006 国家标准方法测定的结果则为未检出和 2.87 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。综上可知,喹乙醇药物在中国仍在使用并存在组织残留的风险,在一定程度上对食品安全造成了威胁。渔业养殖和禽类养殖过程中对于喹啉类药物的使用和监管有了一定的成效;而由于喹乙醇代谢物在猪肉中存在允许限量,猪饲料里面允许加入适量的喹乙醇,所以猪肉中相对检出率要高。

3 结论

通过在碱性环境下水解提取样品组织, MQCA 能够有效地从组织中游离,通过调节 pH 值在酸性介质下液液萃取提取 MQCA,经过混合型强阴离子交换小柱净化等样品前处理技术除去大量杂质,减少基质效应,建立了一种快速、准确检测喹乙醇代谢物 MQCA 在动物源性食品中残留量的 LC-MS/MS 方法。该方法分离效果良好,操作简单快捷,准确度高,精密度较好。在 0.1~1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的添加水平范围内的平均回收率为 95.6%~108.2%;相对标准偏差为 3.4%~14.3% ($n=6$)。该方法适合动物源食品中 MQCA 残留的快速定量定性分析。运用高灵敏度和强特异性的免疫学方法的对大批量样品进行盲筛,以及结合液相串联质谱的强定性定量能力,发展基于新型材料更便捷的前处理方法,是今后亟需探索和发展的新方向。

参考文献

[1] 李洪波, 许小友, 黄志伟, 等. 超高效液相色谱—串联质谱

法测定饲料中的恩诺沙星和喹乙醇药物的含量[J]. 饲料工业, 2016, 37(22): 53-57.

[2] 薛良辰, 彭玉芬, 刘陆, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法快速检测水产品中喹乙醇及其代谢物 3-甲基-喹啉-2-羧酸的残留[J]. 现代食品科技, 2013, 29(2): 413-415.

[3] LIU Zhao-yin, SUN Zhi-liang. The metabolism of carbadox, olaquinox, mequinox, quinocetone, and cyadox: An overview[J]. Med Chem, 2013, 9(8): 1 017-1 027.

[4] VICENTE E, VILLAR R, PEREZ-SILANES S, et al. Quinoxaline 1,4-Di-N-oxide and the potential for treating tuberculosis[J]. Infect Disord, 2011, 11(2): 196-204.

[5] 徐韵, 李兆利, 陈海刚, 等. 兽药添加剂喹乙醇对水生生物的毒理学研究[J]. 南京大学学报, 2004, 40(6): 728-733.

[6] 农业部. 中华人民共和国农业部第 2638 号公告 停止在食品动物中使用喹乙醇、氨基甲酸、洛克沙酮等 3 种兽药[S]. 北京: 农业部兽医局, 2018.

[7] SITU C, ELLIOTT C T. Simultaneous and rapid detection of five banned antibiotic growth promoters by immunoassay[J]. Anal Chim Acta, 2005, 529(1/2): 89-96.

[8] 范立鹏, 段振娟, 方国臻, 等. 动物源性食品中喹啉类药物残留检测方法研究进展[J]. 中国食品学报, 2012, 12(9): 171-178.

[9] 赵珊, 郭巧珍, 张晶, 等. 超高压液相色谱—串联质谱法测定鱼组织中卡巴氧及喹乙醇代谢物[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(1): 124-128.

[10] 陈永平, 张素青, 林黎明, 等. 高效液相色谱—串联质谱法测定水产品中喹乙醇及其代谢物[J]. 理化检验: 化学分册, 2011, 47(9): 1 108-1 110.

[11] 刘正才, 杨方, 余孔捷, 等. 高效液相色谱—串联质谱法测定动物源食品中喹乙醇代谢物残留量[J]. 食品科学, 2012, 33(12): 210-214.

[12] 陈俊秀, 张秀清, 李文廷, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法测定奶酪中喹乙醇及其代谢物[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(12): 3 171-3 176.

[13] 李佩佩, 张小军, 严忠雍, 等. 免疫亲和柱净化—超高效液相色谱—串联质谱检测鱼虾中 3-甲基-喹啉-2-羧酸[J]. 食品科学, 2016, 37(24): 257-261.

[14] 谢洁, 龚晓云, 翟睿, 等. 动物源性食品中喹啉类药物及其代谢物残留检测技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(15): 3 958-3 963.

[15] PLOTKA-WASYLKA J, SZCZEPANSKA N, DE LA GUARDIA M, et al. Miniaturized solid-phase extraction techniques [J]. Trends Anal Chem, 2015, 73: 19-38.

[16] 张小军, 郑斌, 陈雪昌, 等. 高效液相色谱法测定动物组织中喹乙醇标示残留物[J]. 食品科学, 2010, 31(24): 289-292.

[17] 吴玉杰, 陈冬梅, 陶燕飞, 等. 高效液相色谱法测定动物组织中 3-甲基喹啉-2-羧酸残留量[J]. 分析科学学报, 2009, 25(4): 427-430.

(下转第 93 页)

实现了对食品安全的全产业链监督。

4 结论

泛在食品安全网是泛在网的落地应用。文章提出通过对传统意义上的泛在网进行改进,融合大数据、云计算、人工智能、区块链、5G 通信等新兴技术,解决传统物联网中网络传输、数据中心化、数据造假以及信息不透明等问题。通过建设这样一个互联互通的大型食品安全网络,将产业链上、中、下游企业、消费者、监管机构、检测机构、新闻媒体等通过整合后的网络连接起来,实现真正意义上的全员信息共享、互联互通,从而解决食品安全领域中信息不对称这一大痛点,对全产业链上各个环节形成约束,进而保障食品安全。此外,泛在食品安全网的建设也将有助于解决中国较为落后的食品安全教育问题,同时对中国高科技产业的落地应用有一定的借鉴意义。

参考文献

- [1] 王冀宁,王妍雯,陈庭强.基于“互联网+”的食品安全管理研究综述[J].中国调味品,2018,43(6):172-175.
- [2] 曾小青,彭越,王琪.物联网加区块链的食品安全追溯系统研究[J].食品与机械,2018,34(9):100-105.
- [3] 李明佳,汪登,曾小珊,等.基于区块链的食品安全溯源体系设计[J].食品科学,2019,40(3):279-285.
- [4] 赵维.基于区块链技术的农业食品安全追溯体系研究[J].技术经济与管理研究,2019(1):16-20.
- [5] 工信部.2018 中国区块链产业白皮书[R].北京:中国工业与信息化部,2018:4.
- [6] 环球网.实行“四个最严”确保食品安全[EB/OL].(2019-03-12)[2019-05-30].<https://baijiahao.baidu.com/s?id=1627763594709625997&wfr=spider&for=pc>,2019-03-12.
- [7] 梁家慧,毛丹卉,刘灿,等.公众对食品安全教育了解程度及影响因素分析[J/OL].中国公共卫生.(2019-05-15)[2019-05-30].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/21.1234.R.20190515.1428.034.html>.
- [8] 李娜.中国食品安全教育机制的构建[J].食品与机械,2015,31(4):277-279.
- [9] 何欢,陈巧玲,胡康,等.食品安全信息化建设的思考[J].中国药师,2018,21(11):2013-2016.
- [10] 刘永谋,吴林海,叶美兰.物联网、泛在网与泛在社会[J].中国特色社会主义研究,2012(6):100-104.
- [11] 张平,苗杰,胡铮,等.泛在网络研究综述[J].北京邮电大学学报,2010,33(5):1-6.
- [12] SAHA D, MUKHERJEE A. Pervasive computing: A paradigm for the 21st century[J]. Computer, 2003, 36(3): 25-31.
- [13] 刘兹恒,周佳贵.日本“U-JAPAN”计划和发展现状[J].大学图书馆学报,2013,31(3):38-43,58.
- [14] 人民网.国家电网加快建设电力物联网[EB/OL].(2019-03-11)[2019-05-30].<http://energy.people.com.cn/n1/2019/0311/c71661-30968254.html>,2019-03-11.
- [15] 杨挺,翟峰,赵英杰,等.泛在电力物联网释义与研究展望[J].电力系统自动化,2019,43(13):9-20,53.
- [16] 姚雨辰.基于物联网的食品供应链可追溯系统[J].江苏农业科学,2014,42(6):276-278.
- [17] 王庆扬,谢沛荣,熊尚坤,等.5G 关键技术与标准综述[J].电信科学,2017,33(11):112-122.
- [18] 彭安妮,周威,贾岩,等.物联网操作系统安全研究综述[J].通信学报,2018,39(3):22-34.
- [19] 宗正月.5G 通信技术推动物联网产业链发展分析[J].数字通信世界,2019(2):169-170.
- [20] 李晓华.5G 的重要性与中国的赶超机遇[J].人民论坛,2019(11):14-16.
- [21] 王毅,陈启鑫,张宁,等.5G 通信与泛在电力物联网的融合:应用分析与研究展望[J].电网技术,2019,43(5):1575-1585.
- [22] 丁旭.区块链技术在食品封闭供应链中的应用[J].商场现代化,2018(12):9-10.
- [23] 孙志国,李秀峰,王文生,等.区块链技术在食品安全领域的应用展望[J].农业网络信息,2016(12):30-31.
- [24] 杨毅,王嘉,张博雅.GS1 标准+区块链技术助力商品溯源[J].条码与信息系统,2019(2):33-35.
- [25] 梁亮.基于经济分析的食品安全监管模式的优化[J].食品与机械,2019,35(2):103-106.
- (上接第 74 页)
- [18] 李二粉,张媚玉,马合勤,等.液相色谱—串联质谱测定鸡肉中喹乙醇残留标示物 3-甲基喹恶啉-2-羧酸[J].色谱,2018,36(5):446-451.
- [19] 国家质量监督检验检疫总局.GB/T 20746—2006 牛、猪的肝脏和肌肉中卡巴氧和喹乙醇及代谢物残留量的测定[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [20] 赵东豪,黎智广,杨金兰,等.高效液相色谱—串联质谱测定水产品中残留的喹乙醇代谢物[J].分析试验室,2010,29(9):19-22.
- [21] 贝亦江,王扬,何丰,等.高效液相色谱法测定水产品中喹乙醇代谢物残留量[J].食品科学,2013,34(10):255-258.
- [22] 余海霞,张小军,杨会成,等.碱水解—高效液相色谱法测定草鱼组织中喹乙醇代谢物的残留[J].中国渔业质量与标准,2012,2(1):67-70.
- [23] 郑玲,吴玉杰,李湧,等.高效液相色谱—串联质谱法测定动物源食品中 3-甲基喹恶啉-2-羧酸和喹恶啉-2-羧酸残留[J].色谱,2012,30(7):660-664.
- [24] 易锡斌,裴立群,刘世琦,等.液相色谱—串联质谱同时测定禽肉组织中盐酸金刚烷胺、盐酸金刚乙胺、地塞米松、替米考星及喹乙醇代谢物的残留量[J].分析测试学报,2015,34(3):346-351.