

浊点萃取—异辛烷反萃取—气相色谱质谱法 测定茶饮料中 8 种农药残留

Cloud point extraction coupled with Isooctane back extraction for
determination of eight pesticide residues in tea beverages by
gas chromatography mass spectrometry

谢 洁^{1,2} 周 闰¹ 孔令灿¹ 孟元华¹ 王 宇¹

XIE Jie^{1,2} ZHOU Run¹ KONG Ling-can¹ MENG Yuan-hua¹ WANG Yu¹

(1. 无锡市疾病预防控制中心, 江苏 无锡 214023; 2. 南京医科大学, 江苏 南京 211166)

(1. Wuxi Center for Disease Control and Prevention, Wuxi, Jiangsu 214023, China;

2. Nanjing Medical University, Nanjing, Jiangsu 211166, China)

摘要:目的:快速测定茶饮料中有机氯和拟除虫菊酯类农药残留量。方法:选用非离子表面活性剂聚乙二醇 4000 (PEG-4000)作为浊点萃取剂,用异辛烷超声反萃取后,取上层异辛烷溶液上机。采用 HP-5 ms UI 毛细管色谱柱对异辛烷溶液进行分离,再经 GC/MS 进行定性和定量分析。结果:有机氯和拟除虫菊酯类农药分别在 0.01~2.0, 0.02~4.0 mg/L 的质量浓度范围内呈良好线性关系,相关系数均大于 0.995;方法的检出限为 0.003~0.008 mg/kg,定量限为 0.01~0.02 mg/kg,平均回收率 78.3%~98.4%,相对标准偏差 2.7%~8.5% ($n=6$)。结论:该方法操作过程简单,富集率高、实用、安全、经济,适用于茶饮料类液体饮料中的农药多残留的快速测定。

关键词:茶饮料;拟除虫菊酯类农药;有机氯类农药;浊点萃取;气相色谱质谱法

Abstract: Objective: Rapid determination of organochlorine and pyrethroid pesticide residues in tea beverages. **Methods:** Selecting the non-ionic surfactant PEG-4000 as cloud point extraction, pesticides were extracted with isooctane by ultrasonic back extraction. The upper layer of isooctane solution was analyzed by Gas Chromatography/Mass. The isooctane solution was separated by HP-5 ms UI capillary column and analyzed qualitatively and quantitatively by GC/MS. **Results:** The eight pesticides showed a good linear relationship between 0.01~2.0

and 0.02~4.0 mg/L, respectively, with the correlation coefficients (R) of over 0.995. The detection limit and quantification limit of this method were 0.003~0.008 mg/L and 0.01~0.02 mg/L, respectively. The average recovery was 78.3%~98.4%, RSD was 2.7%~8.5% ($n=6$). **Conclusion:** The method is simple in operation, high in enrichment rate, practical, safe and economical, which is suitable for rapid determination of pesticide residues in tea drinks.

Keywords: tea beverage; pyrethroids pesticides; organochlorine pesticides; cloud point extraction; gas chromatography mass spectrometry

随着生活节奏的不断加快,人们对茶产品的要求逐渐向方便化趋势发展,茶,正以时尚化、便捷化的方式进入人们的生活。随着茶饮料的大量普及,相应的安全问题也受到社会的大量关注,如农残检测^[1]。在茶饮料中,农残含量相对较低,按照目前传统的检测方法,在检测中需要用到大量的有机溶剂,更需要花费大量时间在浓缩提取过程上,操作繁琐,费时费力。

国内外对于农药残留的分析报道中,仪器方法主要有:免疫分析技术^[2]、气相色谱^[3]、毛细管电泳技术^[4]、气相色谱—质谱联用^[5-6]、液相色谱—质谱联用^[7]、超高效液相色谱—质谱联用^[8-9]等。其中,样品前处理技术多为分散固相萃取^[10-11]、分散液液微萃取^[12]、固相萃取柱净化^[6]、QuEChERS 净化^[13-14]等,在操作过程中均需使用大量有机溶剂,耗时长,操作步骤繁琐,且需要复杂的净化步骤。浊点萃取法(cloud point extraction, CPE)能在一定程度上避免上述问题,研究拟以表面活性剂水溶液作为萃取剂,通过表面活性剂的增溶性和浊点分相来

基金项目:无锡市卫生健康委员会医学创新团队项目(编号: CXTD2021004)

作者简介:谢洁,女,无锡市疾病预防控制中心副主任技师,学士。

通信作者:王宇(1970—),女,无锡市疾病预防控制中心高级实验师,学士。E-mail: wy701210@126.com

收稿日期:2022-10-10 **改回日期:**2023-01-10

对目标物进行分离和富集,表面活性剂中的目标物则通过微量的有机溶剂萃取出来,该方法不但能提高富集倍数,同步完成待测组分的提取和净化,也能有效避免表面活性剂的高黏度对检测仪器产生的影响。该技术目前已被广泛应用于重金属分析^[15]、食品工业^[16-17]、金属离子形态分析^[18-19]、环境污染物检测^[20-21]、环境有机分析^[22]等领域,但是关于浊点萃取反萃取法同时富集分离茶饮料中多种农药的研究尚未见报道。

研究拟以非离子表面活性剂 PEG 4000 作为萃取剂从茶叶饮料中提取和预浓缩 8 种农残,再从获得的富含表面活性剂相中反萃取到异辛烷中。从而建立从茶饮料中同时提取检测多种农药残留的浊点萃取方法,以期从茶饮料中拟除虫菊酯和有机氯类农药残留的检测提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 主要仪器

气相色谱/质谱仪:7890B-7000C 型,美国 Agilent 公司;

超纯水系统:Milli-Q 型,美国 Millipore 公司;

高速冷冻离心机:3-30K 型,美国 Sigma 公司;

电子天平:X5105DU 型,美国 Mettler Toledo 公司;

超声仪:SCQ-10018 型,上海声彦超声波仪器公司;

涡旋混合器:G560 型,美国 Scientific Industries 公司。

1.1.2 试剂与材料

艾氏剂(CAS:309-00-2)、狄氏剂(CAS:60-57-1)、六氯苯(CAS:118-74-1)、七氯(CAS:76-44-8)、氯氰菊酯(CAS:52315-07-8)、甲氰菊酯(CAS:64257-84-7)、溴氰菊酯(CAS:52918-63-5)、氰戊菊酯(CAS:51630-58-1):纯度 $\geq 99.5\%$,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;

正己烷:色谱纯,德国默克公司;

异辛烷:色谱纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

石油醚:色谱纯,美国 TEDIA 公司;

茶饮料 6 种:市售;

PEG 4000:分析纯,韩国乐天公司;

Tween-20:分析纯,德国默克公司;

Triton X-100:分析纯,美国 Sigma 公司;

氯化钠、无水硫酸钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

试验用水:符合 GB/T 6682—2008《分析实验室用水规格和试验方法》规定的一级水。

1.2 方法

1.2.1 农药标准溶液的配制

分别取适量 8 种农药标准品,用正己烷配制成质量浓度为 5 mg/L 的 4 种有机氯类农药和质量浓度为 10 mg/L 的 4 种拟除虫菊酯类农药的混合标准中间液,−20℃保存备用,有效期为 6 个月。再用异辛烷逐级稀释,有机氯类农药逐级稀释为 2.0,1.0,0.5,0.1,0.05,0.01 mg/L 的混合标准储备液,拟除虫菊酯类农药逐级稀释为 4.0,2.0,1.0,0.2,0.10,0.02 mg/L 的混合标准储备液,均保存于 4℃,有效期为 2~3 周。

1.2.2 样品前处理

(1) 浊点萃取方法:采集市场上不同品牌的 6 个茶饮料样品,准确移取 10.0 mL 于 25 mL 刻度试管中,依次准确加入 300 g/L 的 PEG 4000 溶液 2.0 mL、无水硫酸钠 1.0 g,混合均匀后经超声辅助至全部溶解。将上述混合溶液于 40℃水浴 20 min。待其静置分层后用长细针头的注射器吸出水相弃去。

(2) 反萃取方法:向剩下的表面活性剂相中准确加入异辛烷 200 μ L,漩涡混合 1 min,待两项分层后,移液枪吸取上层异辛烷相至自动进样小瓶的内衬管中,待测。

(3) 加标回收方法:取空白茶饮料 18 份,分别添加低、中、高 3 种不同浓度(六氯苯、七氯、艾氏剂、狄氏剂 4 种农药的低、中、高质量浓度为 0.01,0.10,1.0 μ g/L,联苯菊酯、甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯氰菊酯 4 种农药的低、中、高质量浓度为 0.02,0.20,2.0 μ g/L)的标准溶液进行加标回收试验,每个加标水平重复 6 次。

1.2.3 色谱条件 进样口温度 280℃;进样量 1 μ L,不分流进样;恒流模式,流速 1 mL/min;Agilent HP-5 ms UI 毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m);柱升温程序:60℃保持 2 min,以 20℃/min 升温至 120℃并保持 1 min,以 10℃/min 升温至 250℃并保持 3 min。

1.2.4 质谱条件 在选择性离子(SIM)模式下检测,采用电子轰击源(EI⁺);电压 70 eV;传输线温度 150℃,离子源温度 230℃,四极杆温度 150℃,溶剂延迟时间 10 min。

1.2.5 数据处理 采用安捷伦 Mass Hunter workstation 软件进行提取保留时间和色谱峰面积,每组试验重复测定的结果以回收率和相对标准偏差,用 Microsoft Office Excel 2017 软件进行数据处理。使用 Origin 8.0 绘制谱图。

2 结果与分析

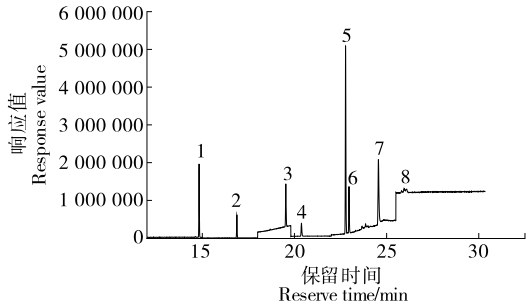
2.1 方法性能指标

配制 8 种农药不同浓度的系列混合标准溶液,经质谱分析,8 种农药的保留时间、定性离子、定量离子(见表 1)色谱峰均获得良好分离,峰形良好。标准色谱图(有机氯类农药质量浓度为 1.0 mg/L 的标准溶液,拟除虫菊酯类农药质量浓度为 2.0 mg/L 的标准溶液)如图 1 所示。

表 1 8 种农药保留时间和 SIM 扫描离子

Table 1 Retention times and SIM scan ions of 8 pesticide

农药	保留时间/ min	定量离子 (<i>m/z</i>)	定性离子 (<i>m/z</i>)
六氯苯	14.751	284	249/142/214
七氯	16.772	272	100/237/337
艾氏剂	19.388	263	293/66/91
狄氏剂	20.380	79	263/108/279
联苯菊酯	22.684	97	55/181/125
甲氰菊酯	22.789	163	181/91/209
高效氯氟氰菊酯	24.684/24.014	125	167/225/419
氯氰菊酯	25.860/25.904 26.014/26.124	181	253/77/93



1. 六氯苯 2. 七氯 3. 艾氏剂 4. 狄氏剂 5. 联苯菊酯 6. 甲氰菊酯 7. 高效氯氟氰菊酯 8. 氯氰菊酯 有机氯类农药质量浓度为 1.0 mg/L 拟除虫菊酯类农药质量浓度为 2.0 mg/L

图 1 8 种农药标准溶液 GC/MS 色谱图

Figure 1 GC/MS chromatograms of 8 pesticide standard solutions

2.2 浊点萃取优化

2.2.1 表面活性剂种类以及用量的选择 选择 Tween-20、Triton X-100 和 PEG 4000 3 种表面活性剂作为萃取剂时,8 种农药的回收率。结果发现,Tween-20 和 Triton-100 为萃取剂时,未能与反萃取溶剂异辛烷分层或分层不明显,无法取上层清液进样分析;PEG 4000 为萃取剂时可与反萃取剂经离心有较好的分层,萃取效果好,故选用 PEG 4000 为萃取剂。考察不同用量的 PEG 4000 对回收率的影响,添加量分别设置为 0.5,1.0,2.0,3.0 mL,回收率结果见图 2。当 PEG 4000(300 g/L)添加量为 0.5~2.0 mL 时,8 种农药的回收率均呈上升状态,添加量为 2.0~3.0 mL 时,8 种农药的回收率保持恒定,不再上升。因此,采用添加 2 mL 300 g/L 的 PEG 4000 进行萃取。

2.2.2 盐种类及用量的选择 试验以无水 Na₂SO₄ 为惰性盐,考察了无水 Na₂SO₄ 添加量(0.5~1.2 g)对浊点萃取的影响。由图 3 可知:随着无水 Na₂SO₄ 添加量的增加,萃取回收率增大,当无水硫酸钠添加量达到 1.0 g 时回收率最好,此时溶液接近饱和,再增加无水硫酸钠对回

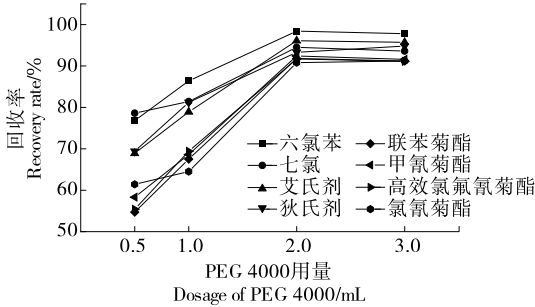


图 2 表面活性剂用量的选择

Figure 2 Selection of surface active dosage

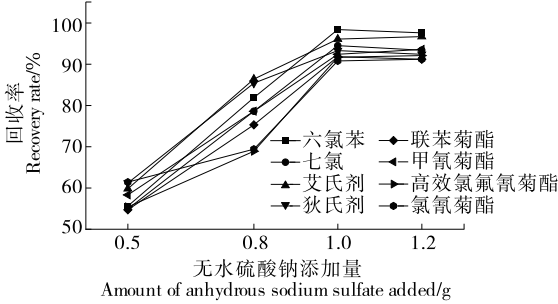


图 3 无水硫酸钠添加量对 8 种农药回收率的影响

Figure 3 Effects of the addition amount of anhydrous sodium sulfate on the recovery rate of 8 pesticides

收率无影响。故试验中所用无水硫酸钠用量为 1.0 g。

2.2.3 萃取温度及水浴平衡时间的选择 萃取过程中,较高的温度和较长的平衡时间并不会提高回收率,相反,较高的温度和较长的平衡时间会使待测物挥发、水解,而造成损失^[20]。样品经上述优化处理后,分别在 20,30,40,50 ℃水浴平衡 20 min。由图 4 可知,萃取温度为 20~40 ℃时,8 种农药的回收率均呈上升状态;萃取温度高于 40 ℃后,8 种农药的回收率均呈下降趋势。故试验采用的浊点萃取温度为 40 ℃。同时研究在 40 ℃水浴下不同水浴平衡时间(10,15,20,30,40 min)对回收率的影响。由图 5 可知,在 40 ℃水浴中平衡 20 min 时 8 种农药的回收率最好,较高的温度和较长的平衡时间并未提高回收率。

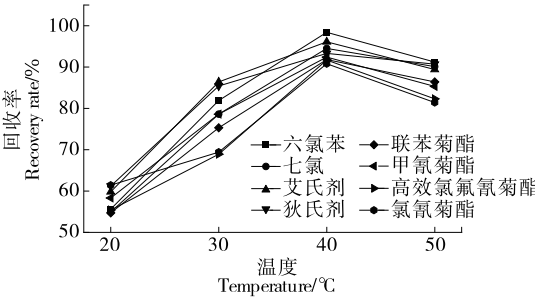


图 4 温度对 8 种农药萃取回收率影响

Figure 4 Effects of temperature on extraction recovery of 8 pesticides

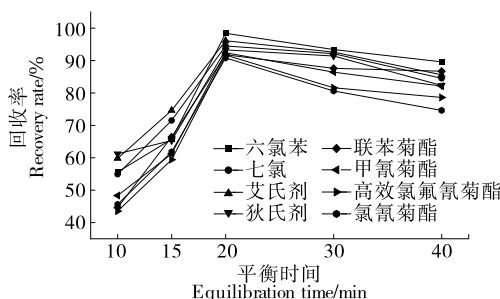


图 5 水浴平衡时间的选择

Figure 5 The choice of water bath equilibration time

2.3 反萃取条件优化

表面活性剂相因其性质黏稠直接进入气质仪会造成污染,试验考虑选择正己烷、石油醚、异辛烷作为反萃取溶剂,由于正己烷和石油醚本身的挥发性较强,易挥发于超声反萃取过程中,因此重现性较差,而异辛烷与表面活性剂不互溶,提取效果好,故选择异辛烷作为反萃取剂。按上述前处理方法操作,研究异辛烷用量(100,150,200,300,500 μL)对回收率的影响,结果(见图 6)表明,采用 200 μL 异辛烷反萃取时,回收率较高。

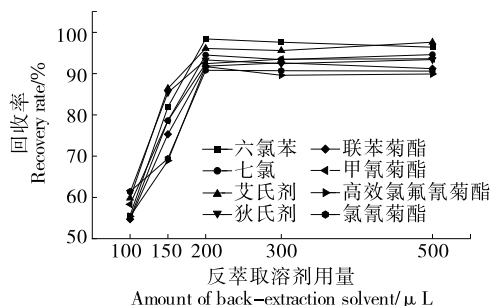


图 6 反萃取溶剂用量的选择

Figure 6 The choice of the amount of back-extraction solvent

2.4 方法学考察

2.4.1 线性范围、相关系数和方法检出限、定量限 用异辛烷将混合标准储备液逐级稀释成混合标准系列按上述优化好的 CPE-GC/MS 法,检测得到线性范围、线性方程、相关系数,见表 2。

试验采用在空白样品中添加标准溶液按前处理后进行检测,以最低浓度的加标回收样液计算信噪比(S/N),以 $S/N=3$ 得出检出限(LOD), $S/N=10$ 得出定量限(LOQ)。经计算,确定该方法的检出限为 0.003 ~ 0.008 mg/L ,定量限为 0.01 ~ 0.02 mg/L 。

2.4.2 加样回收率和精密度试验 吸取 10.0 mL 空白茶饮料 18 份,按照试验优化的前处理方法和色谱条件下,每个加标浓度检测 6 份,分别考察了低、中、高加标浓度下 8 种农药的回收率,结果(见表 3)表明,8 种农药的平均回收率为 78.3% ~ 98.4%,相对标准偏差(RSD) 2.7% ~ 8.5%,该方法的精密度和准确度均能达到满意的结果,符合农残检测方法确认的要求。

2.5 与已知方法的比较

将所建立的方法与文献[3,5,9,11,20]报道的传统方法从检出限、定量限、精密度、回收率等方面进行比较,分散固相萃取、分散液液微萃取、固相萃取、QuEChERS 净化等这些传统的前处理方法会使用到大量的有机溶剂,会对试验人员造成损害,对环境造成污染。与其他方法相比,研究以非离子表面活性剂作为萃取剂快速有效地提取和预浓缩分离目标物,再用微量的异辛烷进行反萃取,该方法具有操作简单,高效,富集率高,且有机溶剂用量少,整体优化了常规对茶饮料类液体饮料中农残的提取方法。传统农药残留检测及预处理方法比较见表 4。

2.6 实际样品的检测

采集市场上不同品牌的 6 个茶饮料样品按照建立的分析方法进行农药残留的测定,结果均为未检出,符合食品安全要求。

表 2 CPE-GC/MS 方法 8 种农药的工作曲线、线性相关系数、检出限和定量限

Table 2 Working curve, linear correlation coefficient, detection limit and quantification limit of eight pesticides by CPE-GC/MS method

农药	线性范围/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	线性方程	相关系数 (R)	检出限/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	定量限/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
六氯苯	0.01~2.0	$Y=18\ 234.5X-2\ 013.2$	0.999 2	0.003	0.01
七氯	0.01~2.0	$Y=23\ 134.7X+1\ 782.2$	0.999 3	0.003	0.01
艾氏剂	0.01~2.0	$Y=33\ 214.4X-3\ 210.7$	0.998 2	0.003	0.01
狄氏剂	0.01~2.0	$Y=24\ 536.1X+248.1$	0.999 1	0.005	0.01
联苯菊酯	0.02~4.0	$Y=33\ 618.1X-6\ 241.1$	0.998 4	0.006	0.02
甲氰菊酯	0.02~4.0	$Y=37\ 814.5X-10\ 242.1$	0.998 6	0.006	0.02
高效氯氟氰菊酯	0.02~4.0	$Y=39\ 148.6X-6\ 713.2$	0.998 4	0.006	0.02
氯氰菊酯	0.02~4.0	$Y=69\ 178.3X+301.2$	0.997 3	0.008	0.02

表 3 3 种不同加标浓度下 8 种农药的回收率和相对标准偏差

Table 3 Recovery and relative standard deviations of 8 pesticides at 3 different spiked concentrations (n=6)

农药	低浓度加标			中浓度加标			高浓度加标		
	质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均回收 率/%	RSD/ %	质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均回收 率/%	RSD/ %	质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均回收 率/%	RSD/ %
六氯苯	0.01	83.5	5.2	0.10	89.7	4.8	1.0	98.4	3.4
七氯	0.01	84.6	6.3	0.10	88.9	5.3	1.0	94.5	3.8
艾氏剂	0.01	79.2	5.8	0.10	86.7	5.1	1.0	96.1	2.7
狄氏剂	0.01	78.9	6.7	0.10	88.3	6.1	1.0	93.3	3.0
联苯菊酯	0.02	78.3	6.5	0.20	87.4	5.7	2.0	91.8	4.3
甲氰菊酯	0.02	79.4	6.7	0.20	88.4	7.1	2.0	90.4	5.6
高效氯氟菊酯	0.02	78.4	7.9	0.20	82.4	7.4	2.0	89.7	3.7
氯氰菊酯	0.02	76.4	8.5	0.20	83.1	8.4	2.0	89.8	4.8

表 4 与已知的农药残留测定方法的比较

Table 4 Comparison with known methods for determination of pesticide residues

检测方法	预处理方法	LOD/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	LOQ/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	精密度/ %	回收率/ %	参考文献
GC-ECD	分散固相萃取	0.002~0.02	0.01~0.05	≤ 9.3	80.0~101.0	[3]
GC-MS	固相萃取	/	0.012 6~0.037 6	/	/	[5]
GC-MS/MS	分散固相萃取	0.000 5~0.005	0.001~0.02	0.3~10.9	70.7~117.2	[10]
GC-MS/MS	分散液液微萃取	0.000 1~0.003	0.001~0.01	≤ 8.8	75.4~113.6	[12]
GC-MS	QuEChERS 净化	< 0.01	< 0.02	3.4~15.6	70.3~119.2	[23]
GC-MS	浊点萃取法	0.003~0.008	0.01~0.02	2.7~8.5	78.3~98.4	

3 结论

研究通过优化表面活性剂种类及用量、盐种类及用量、萃取温度及平衡时间、反萃取溶剂种类及用量等前处理条件,建立了浊点萃取-异辛烷反萃取-气相色谱质谱法测定茶饮料中 8 种广泛使用的拟除虫菊酯和有机氯类农药(艾氏剂、六氯苯、氯氰菊酯、甲氰菊酯、溴氰菊酯等)农残的技术。该方法分离效果好,具有良好的线性关系,相关系数 R 均大于 0.995,方法的检出限为 0.003~0.008 mg/kg ,定量限为 0.01~0.02 mg/kg ,平均回收率 78.3%~98.4%。与传统分散固相萃取、QuEChERS 净化等前处理方法相比,具有快速、简便、环保、高效、准确,有机溶剂用量少等特点,萃取过程中以表面活性剂水溶液代替有机试剂萃取目标分离物,微量异辛烷作为反萃取溶剂,降低试验中大量有机溶剂的加入对环境的污染及试验人员身体的损害,适用于茶饮料类液体饮品多种农药残留的测定。

参考文献

[1] BABINA K, DOLLARD M, PILOTTO L, et al. Environmental exposure to organophosphorus and pyrethroid pesticides in south Australian preschool children: A cross sectional study [J].

Environment International, 2012, 48: 109-120.
[2] 赵志高, 骆骄阳, 付延伟, 等. 免疫分析技术在农药残留分析中的研究进展及在中药中的应用展望[J]. 分析测试学报, 2021, 40 (1): 149-158.
ZHAO Z G, LUO J Y, FU Y W, et al. Research progress on immunoassay in pesticide residue analysis and its application prospect in Chinese herbal medicine[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2021, 40(1): 149-158.
[3] 刘腾飞, 杨代凤, 董明辉, 等. 分散固相萃取-气相色谱法测定茶鲜叶中 7 种拟除虫菊酯类农药残留[J]. 农药学报, 2015, 17 (5): 571-578.
LIU T F, YANG D F, DONG M H, et al. Determination of pyrethroid residues in fresh tea leaves by dispersive solid phase extraction and gas chromatography[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2015, 17(5): 571-578.
[4] 林振宇, 黄露, 陈国南. 毛细管电泳和毛细管电色谱技术在农药残留检测中的应用[J]. 色谱, 2009, 27(1): 9-18.
LIN Z Y, HUANG L, CHEN G N. Applications of capillary electrophoresis and capillary electro-chromatography in the detection of pesticide residues [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2009, 27(1): 9-18.
[5] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定

- 气相色谱—质谱法: GB 23200.8—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1-4.
- National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National food safety standards: Determination of 500 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables gas chromatography-mass spectrometry: GB 23200.8—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016: 1-4.
- [6] 宋宁慧, 单正军, 郭敏. 气相色谱—质谱法检测茶饮料中拟除虫菊酯类农药残留[J]. 分析实验室, 2011, 30(10): 102-106.
- SONG N H, SHAN Z J, GUO M. Determination of pyrethroid pesticide residues in tea beverages by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2011, 30(10): 102-106.
- [7] 徐芷怡, 陈梦婷, 侯锡爱, 等. QuEChERS-高效液相色谱—串联质谱法同时测定芝麻油中 7 种农药残留[J]. 分析化学, 2020, 48(7): 928-936.
- XU Z Y, CHEN M T, HOU A X, et al. Simultaneous determination of seven pesticide residues in sesame oil using QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2020, 48(7): 928-936.
- [8] 杨松, 刘尚可, 张俊杰, 等. 新型介孔材料-QuEChERS-超高效液相色谱—串联质谱法检测茶叶中 10 种农药残留[J]. 分析化学, 2021, 49(5): 830-838.
- YANG S, LIU S K, ZHANG J J, et al. Detection of 10 kinds of pesticide residues in tea based on novel mesoporous materials-QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2021, 49(5): 830-838.
- [9] 黄小波, 刘维平. 基于 QuEChERS 的 UHPLC-MS/MS 同时检测鸡蛋中 19 种农药残留量[J]. 食品与机械, 2021, 37(10): 56-60.
- HUANG X B, LIU W P. Simultaneous determination of 19 kinds of pesticide residues in eggs by UHPLC-MS/MS based on QuEChERS[J]. Food & Machinery, 2021, 37(10): 56-60.
- [10] 舒晓, 褚能明, 张雪梅, 等. 脂质去除分散固相萃取—气相色谱—串联质谱测定鸡蛋中 62 种农药残留[J]. 食品科学, 2021, 42(14): 320-327.
- SHU X, CHU N M, ZHANG X M, et al. Rapid determination of 62 pesticide residues in chicken eggs by enhanced matrix removal of lipids combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Science, 2021, 42(14): 320-327.
- [11] 刘铭扬, 贾晓菲, 邹学仁, 等. 分散固相萃取—气相色谱—三重四极杆串联质谱法测定玫瑰花茶中 13 种菊酯类农药残留[J]. 绿色科技, 2019(8): 107-110.
- LIU M Y, JIA X F, ZOU X R, et al. Determination of 13 pyrethrin pesticide residues in rose tea by dispersed solid phase extraction-gas chromatography triple quadrupole tandem mass spectrometry[J]. Journal of Green Science and Technology, 2019(8): 107-110.
- [12] 孙梦园, 石志红, 李建勋, 等. 分散固相萃取—分散液液微萃取结合气相色谱—三重四极杆质谱法测定茶叶中 7 种拟除虫菊酯类农药残留[J]. 分析测试学报, 2017, 36(5): 595-600.
- SUN M Y, SHI Z H, LI J X, et al. Determination of 7 pyrethroid pesticide residues in tea by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry combined with dispersive solid-phase extraction and dispersive liquid-liquid microextraction[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2017, 36(5): 595-600.
- [13] 李燕妹, 连增维. QuEChERS 结合气相色谱—负化学源质谱法测定蔬菜水果中 37 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(15): 5 074-5 079.
- LI Y M, LIAN Z W. Determination of 37 pesticide residues in vegetables and fruits by QuEChERS coupled with gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(15): 5 074-5 079.
- [14] 曹盟盟, 肖传勇, 王红梅, 等. QuEChERS 结合气相色谱—串联质谱法检测蔬菜中 31 种农药残留[J]. 安徽农业科学, 2022, 38(1): 336-344.
- CAO M M, XIAO C Y, WANG H M, et al. Determination of 31 pesticide residues in vegetables by QuEChERS combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2022, 38(1): 336-344.
- [15] 刘景龙, 韩倩, 杨超, 等. 浊点萃取技术在重金属分析中的应用与进展[J]. 广州化学, 2022, 47(3): 29-37.
- LIU J L, HAN Q, YANG C, et al. Application and progress of cloud point extraction technology in heavy metal analysis[J]. Guangzhou Chemistry, 2022, 47(3): 29-37.
- [16] 周锦兰, 俞开潮. 浊点萃取技术及其在食品工业中的应用[J]. 食品科学, 2003, 24(4): 164-168.
- ZHOU J L, YU K C. Cloud point extraction technology and its application in food industry[J]. Food Science, 2003, 24(4): 164-168.
- [17] ARYA S S, KAIMAL A M, CHIB M, et al. Novel, energy efficient and green cloud point extraction: technology and applications in food processing[J]. Journal of Food Science Technology, 2019, 56(2): 524-534.
- [18] 陈建国, 金献忠, 陈少鸿. 浊点萃取技术在金属离子形态分析中的应用[J]. 理化检验: 化学分册, 2011, 47(11): 1 366-1 370.
- CHEN J G, JIN X Z, CHEN S H. Application of cloud point extraction in speciation analysis of metal ions[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2011, 47(11): 1 366-1 370.
- [19] 胡艳, 蒋学军, 税永红, 等. 浊点萃取在金属离子形态分析中的应用[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(1): 8-12.
- HU Y, JIANG X J, SHUI Y H, et al. Application of cloud point extraction in speciation analysis of metal ions[J]. Chemical Research and Application, 2009, 21(1): 8-12.
- [20] 吴敏, 高玉时, 陆俊贤, 等. 浊点萃取技术在环境污染物检测中的应用[J]. 农业环境与发展, 2012, 29(1): 70-74.
- WU M, GAO Y S, LU J X, et al. Application of cloud point extraction technology in the detection of environmental pollutants[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2012, 29(1): 70-74.

(下转第 156 页)

- Southwest University, 2011: 2-15, 25-46.
 - [25] BRYANT B P, MEZINE I. Alkylamides that produce tingling paresthesia activate tactile and thermal trigeminal neurons[J]. Brain Research, 1999, 842(2): 452-460.
 - [26] 宋莹莹. 花椒贮藏过程中麻味物质含量降低机理的初步研究[D]. 重庆: 西南大学, 2014: 28-38.
 - SONG Y Y. The preliminary studies on the mechanism of decrease in the content of numb taste components in *Z. Schinifolium* L.[D]. Chongqing: Southwest University, 2014: 28-38.
 - [27] YANG X G. Aroma constituents and alkylamides of red and green huajiao (*Zanthoxylum bungeanum* and *Zanthoxylum schinifolium*)[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2008, 56(5): 1 689-1 696.
 - [28] 曾剑超, 马力. 青花椒保鲜技术的研究[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2007, 26(2): 51-53, 56.
 - ZENG J C, MA L. Study on preservation technology of *Zanthoxylum Schinifolium* Sieb. et Zucc[J]. Journal of Xihua University (Natural Science Edition), 2007, 26(2): 51-53, 56.
 - [29] 蒋云华. 大红袍花椒小环境气调保鲜技术研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2013: 19-21, 52.
 - JIANG Y H. Study on the preservation quality of Dahongpao pepper treated in modified atmosphere packaging conical flasks [D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2013: 19-21, 52.
 - [30] 常燕平. 减压贮藏新技术的研究与发展前景[J]. 粮油加工与食品机械, 2002(2): 8-9.
 - CHANG Y P. Research and development prospects of new technologies for decompression storage [J]. Cereals and Oils Processing (Electronic Version), 2002(2): 8-9.
 - [31] 刘锁兰, 高从元. 青花椒化学成分的研究[J]. 药学学报, 1991, 26(11): 836-840.
 - LIU S L, GAO C Y. Study on the chemical constituents of *Zanthoxylum Schinifolium* Sieb. et Zucc[J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 1991, 26(11): 836-840.
-
- (上接第 36 页)
- [21] XIE M Y, HAO X T, JIANG X, et al. Ultrasound-assisted dual-cloud point extraction with high-performance liquid chromatography-hydrate generation atomic fluorescence spectrometry for mercury speciation analysis in environmental water and soil samples[J]. Journal of Separation Science, 2021, 44(12): 2 457-2 464.
 - [22] 余益军, 孙兆海, 鲜放鸣, 等. 浊点萃取在环境有机分析中的影响因素及应用[J]. 理化检验: 化学分册, 2008, 44(7): 696-700.
 - YU Y J, SUN Z H, XIAN F M, et al. Recent progress on the application of cloud point extraction to the analysis of environmental organic pollutants[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2008, 44(7): 696-700.
 - [23] 张弛, 宋莹, 潘家荣, 等. 气相色谱-质谱大体积进样法测定果汁中 90 种农药残留[J]. 分析化学, 2015, 43(8): 1 154-1 161.
 - ZHANG C, SONG Y, PAN J R, et al. Determination of 90 pesticide residues in fruit juices using QuEChERS cleanup and programmable temperature vaporizer-based large volume injection by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(8): 1 154-1 161.
-
- (上接第 60 页)
- [42] WU T, ZHAO J, DING M, et al. Preparation of selected spice microparticles and their potential application as nitrite scavenging agents in cured *Tilapia* muscle[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2020, 55(9): 3 153-3 161.
 - [43] FRAQUEZA M J, LARANJO M, ALVES S, et al. Dry-cured meat products according to the smoking regime: Process optimization to control polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Foods, 2020, 9(1): 91.
 - [44] ZHONG A, CHEN W, DUAN Y, et al. The potential correlation between microbial communities and flavors in traditional fermented sour meat[J]. LWT, 2021, 149: 111873.
 - [45] 刘乃梁. 公共危机的社会共治: 制度逻辑与法治进路[J]. 江西财经大学学报, 2020(6): 114-124.
 - LIU N L. Social co-governance in public crisis: System logic and legal path [J]. Journal of Jiangxi University of Finance and Economics, 2020(6): 114-124.
-
- (上接第 80 页)
- [23] CHEN K, CHEN D X, SUN X S, et al. Container ocean-transportation system design with the factors of demand fluctuation and choice inertia of shippers [J]. Transportation Research Part E: Logistics and Transportation Review, 2016, 95: 267-281.
 - [24] 卢燕, 罗青华, 魏克新. PLC 实现的模糊 PID 控制器及在高炉布料系统中的应用[J]. 天津理工大学学报, 2008(2): 73-75.
 - LU Y, LUO Q H, WEI K X. The fuzzy PID controller realized by PLC and its application in blast furnace distribution system[J]. Journal of Tianjin University of Technology, 2008(2): 73-75.
 - [25] 丰会萍, 胡亚南, 闫琛钰, 等. 基于 TIA Portal 的多功能茶叶包装机控制系统设计[J]. 食品与机械, 2017, 33(7): 85-88.
 - FENG H P, HU Y N, YAN C Y, et al. Design of control system for multifunctional tea packaging machine based on TIA Portal[J]. Food & Machinery, 2017, 33(7): 85-88.
 - [26] RAJKUMAR K, THEJASWINI K, YUVASHRI P. Automation of sustainable industrial machine using PLC[J]. Journal of Physics Conference Series, 2021, 1 979(1): 012049.