

改进的分散固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定蘑菇罐头中57种农药残留

刘江涛^{1,2}, 陈楠楠^{2,3}, 仇凯^{2,3}, 钟其顶^{2,3,*}, 高红波^{2,3}, 吕晓玲¹

(1.天津科技大学, 食品工程与生物技术学院, 天津 300457;

2.中国食品发酵工业研究院, 北京 100015;

3.全国食品发酵标准化中心, 北京 100015)

摘要:建立了改进的分散固相萃取(d-SPE)-气相色谱-质谱联用法测定蘑菇罐头中57种农药残留的方法。首次将石墨烯作为分散固相萃取的净化剂应用到蘑菇罐头的农药残留检测中,与传统的PSA+C₁₈吸附剂组合相比,石墨烯具有除杂效果好和成本低的优点。本文采用外标法定量,57种农药在0.01~0.5mg/L范围内线性良好,线性系数在0.987~0.9998之间,除氟虫腈外,大多数农药的3个水平的加标回收率在70.2%~130%之间,精密度($n=5$)小于10%,检出限(LOD)为0.8~19.7 $\mu\text{g/kg}$ 。结果表明,该方法适合于蘑菇罐头中农药残留的检测。

关键词:蘑菇罐头, 农药残留, 石墨烯, 分散固相萃取, 气相色谱-质谱(GC-MS)

Determination of 57 pesticide residues in canned mushrooms by modified dispersive-solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry

LIU Jiang-tao^{1,2}, CHEN Nan-nan^{2,3}, QIU Kai^{2,3}, ZHONG Qi-ding^{2,3,*}, GAO Hong-bo^{2,3}, LV Xiao-ling¹

(1.Tianjin University of Science and Technology, Food and Biology Institute of Technology, Tianjin 300457, China;

2.China National Research Institute of Food & Fermentation Industries, Beijing 100015, China;

3.National Standardization Centre of Food & Fermentation Industries, Beijing 100015, China)

Abstract: A quick method was established for the determination of 57 pesticide residues in canned mushrooms by gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS) after modified dispersive solid-phase extraction (d-SPE). Graphene as d-SPE sorbent firstly was applied on the determination of 57 pesticide residues in canned mushrooms. Compared with previous primary-secondary amine (PSA) and octadecylsilane (ODS), graphene had advantage of effective impurity removal and low cost. The experiment was quantitative using external standard method and showed a good linearity over the range of 0.987~0.9998. The recoveries of most pesticides were from 70.2% to 130% except Fipronil and precision ($n=5$) were less than 10%, and the detection limit of 57 pesticides were from 0.8~19.7 $\mu\text{g/kg}$. The result indicated that the developed method was suitable for the determination of 57 pesticide residues in canned mushrooms.

Key words: canned mushrooms; pesticide residues; graphene; dispersive solid-phase extraction; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2015)14-0063-06

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.14.004

世界蘑菇贸易以蘑菇罐头为主,新鲜、腌渍与干制蘑菇的贸易量少^[1]。我国是蘑菇罐头的主要贸易国,占世界贸易量的65%^[2]。但是,我国蘑菇罐头出口因化学农药残留而一直受到发达国家技术贸易壁垒的限制。蘑菇在种植过程中,为了提高产量,喷施农药

是防治病虫害的常用手段,一些农药施用后不易分解,残留在蘑菇上,同时棉籽、木屑、高粱壳等作为蘑菇栽培的培养基,其中残存的各种农药也随之进入蘑菇中^[3],然而罐头加工过程不能使所有的农药全部降解^[4-6]。目前许多国家已经制定了蘑菇中的农药残留

收稿日期: 2014-09-25

作者简介: 刘江涛(1988-),男,硕士研究生,研究方向: 食品工程。

* 通讯作者: 钟其顶(1980-),男,博士,高级工程师,研究方向: 稳定同位素食品分析技术。

基金项目: 质检公益性专项(201210104)支持。

限量,如欧盟制定了蘑菇中287种农药残留的限量^[7],同时我国也制定了蘑菇中一些农药残留限量[氯氰菊酯(0.05mg/kg)、马拉硫磷(0.5mg/kg)、敌敌畏(0.5mg/kg)、溴氰菊酯(0.05mg/kg)等],因此研究蘑菇及其制品中的多种农药残留的检测方法是非常必要的。

目前,蘑菇中的农药残留的样品前处理方法有固相萃取^[8]、加速溶剂萃取^[9]等,但都存在成本过高,过程复杂,需要使用大量有机试剂等缺点。而分散固相萃取法(d-SPE)具有快速、简单、经济等优点,在果蔬等实际样品分析时具有良好回收率与准确度^[10-11]。目前,d-SPE法常用的吸附剂有N-丙基乙二胺(PSA)、C₁₈粉末(ODS)、石墨化碳黑(GCB)等,用于去除基质中的极性、非极性的杂质以及色素。

近几年,石墨烯及其复合物在样品前处理中的优点引起人们的广泛关注^[12-13],并取得良好效果,但是国内将石墨烯应用到分散固相萃取的报道还十分少见,本文首次将石墨烯作为分散固相萃取净化剂应用到蘑菇罐头的农药残留检测中。实验结果显示,石墨烯具有除杂效果好,用量少,成本低的优点,适用于蘑菇罐头中57种农药残留的同时检测。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

色谱纯乙腈 美国默克公司;57种农药标品 农业部环境保护科研监制所;分散剂:N-丙基乙二胺(PSA)、C₁₈粉末(ODS) 天津博纳艾杰尔;石墨烯粉末 成都化学有机化学有限公司;无水硫酸镁、氯化钠、分析纯乙酸 北京化工厂;蘑菇样品 在超市购买或厂家提供。

气相色谱/质谱仪(Thermo-Trace1310-ISQ,带有AS1310自动进样器) 赛默飞世尔科技公司;粉碎机 美的公司;3K15台式冷冻离心机 美国Sigma公司;XS205天平 梅特勒-托利多集团。

1.2 实验方法

1.2.1 色谱条件 色谱柱:DB-5毛细管柱(30m×0.32mm×0.25μm);柱温采用程序升温:40℃保持1min,以30℃/min升高到130℃,再以5℃/min升高到250℃,再以10℃/min升高到280℃,进样口温度280℃,离子源:EI源,离子源温度230℃,传输线温度280℃,电子轰击电压70eV,载气:氦气,纯度大于99.999%,流速:1.2mL/min,不分流,1.5min后开阀,进样体积1μL。

选择离子监测模式(SIM),每种农药的保留时间、定量离子、定性离子见表1。

表1 57种农药的名称、实际保留时间、定量离子以及定性离子
Table 1 Name, retention time, characterisric ions of 57 pesticides

序号	农药名称	保留时间 (min)	定量离子	定性离子
1	敌敌畏	6.77	109	185 220
2	甲胺磷	7.84	94	95 141
3	四氯硝基苯	12.41	261	203 215
4	灭线磷	12.92	158	200 242 168
5	治螟磷	13.94	322	202 238 266
6	硫线磷	13.96	159	213 270

续表

序号	农药名称	保留时间 (min)	定量离子	定性离子
7	甲拌磷	14.09	260	121 231 153
8	甲基乙拌磷	14.46	88	125 246
9	六氯苯	14.52	284	286 282
10	胺丙畏	15.75	138	194 236
11	二嗪磷	16.20	304	179 137
12	乙拌磷	16.31	88	274 186
13	除线磷	17.57	279	223 251
14	乙草胺	17.85	146	162 223
15	甲基毒死蜱	17.89	286	288 197
16	七氯	18.13	272	237 337
17	甲草胺	18.21	188	237 269
18	扑草净	18.38	241	184 226
19	皮蝇磷	18.44	285	287 125
20	马拉硫磷	19.39	173	158 143
21	倍硫磷	19.67	278	169 153
22	毒死蜱	19.75	314	258 286
23	甲基对硫磷	19.77	263	233 246 200
24	对硫磷	19.78	291	186 235 263
25	三氯杀螨醇	19.78	139	141 250 251
26	溴硫磷	20.38	331	329 213
27	毒虫畏	21.29	323	267 269
28	安果	21.30	170	224 257
29	异柳磷	21.31	213	255 185
30	稻丰散	21.40	274	246 320
31	氟虫腈	21.41	367	369 351
32	杀扑磷	21.86	145	157 302
33	杀虫畏	22.29	329	331 333
34	三唑酮	22.62	112	168 130
35	杀螨酯	22.62	302	175 177
36	敌草胺	22.72	271	128 171
37	苯线磷	22.73	303	154 288 217
38	丙草胺	23.22	162	238 262
39	腈菌唑	23.48	179	288 150
40	腐霉利	23.94	283	285 255
41	除草醚	23.94	283	253 202 139
42	异狄氏剂	23.97	263	317 345
43	乙硫磷	24.93	231	384 199
44	三唑磷	25.37	161	172 257
45	炔螨特	26.78	135	350 173
46	异菌脲	27.58	187	244 246
47	苯硫磷	27.91	157	169 323
48	甲氧滴滴涕	28.15	227	228 212
49	甲氰菊酯	28.28	265	181 349
50	三氯杀螨砒	28.78	227	356 159
51	伏杀硫磷	29.09	182	367 154
52	灭蚁灵	29.37	272	237 274
53	哒螨灵	31.03	147	117 364
54	蝇毒磷	31.16	362	226 364 334
55	醚菊酯	32.73	163	376 183
56	氯氰菊酯	35.59	181	152 180
57	溴氰菊酯	35.59	181	172 174

1.2.2 样品的制备 用粉碎机将蘑菇罐头样品粉碎均质,准确称取2.0g(精确到0.01g)样品于10mL离心管中,加入含2.0mL 1% HAc的乙腈溶液,涡旋振荡2min后,缓慢加入1.0g无水硫酸镁和0.5g氯化钠,4000r/min离心5min。取上层有机相1.0mL于2mL离心管中,分别加入150mg无水硫酸镁,5mg的石墨烯粉末,涡旋振荡1min后,10000r/min离心4min,过膜(有机膜,0.22 μ m)后进样^[12]。

2 结果与分析

2.1 提取试剂的选择

文献报道乙腈极性较大,通用性强,且不易提取样品中的蜡质、脂肪等非极性成分,在许多文献中都有应用^[14-15]。当采用乙腈作为提取试剂时,结果发现绝大多数农药回收率良好,只有六氯苯、四氯硝基苯、溴硫磷、三氯杀螨醇、溴氰菊酯、氟虫腈6种农药的回收率偏低,在36.9%~80.6%之间。当采用1%HAc乙腈作为提取试剂的时候,大多数农药的3个水平的加标回收率实验在70.2%~130%之间,只有氟虫腈回收率偏高为154.2%。实验结果显示1%HAc乙腈作为萃取试剂要优于乙腈,因此,本实验选用1%HAc乙腈作为提取试剂。

2.2 除水剂的用量

样品经液液提取后,农药分析物被分配到乙腈提取液层。乙腈微溶于水,有机溶剂层中残留的水分会影响后续操作。加入NaCl有利于水相和有机相分层。因此,提取液中需要加入硫酸钠或无水硫酸镁,用于去除有机相中残留的水。与Na₂SO₄相比,MgSO₄的除水能力更强(是同质量Na₂SO₄的4倍)。因此本实验选择无水MgSO₄除去样品中的水分^[16]。

无水MgSO₄的用量以稍微过量且农药分析物的回收率良好为标准^[17],本文通过实验确定无水MgSO₄用量和NaCl的用量分别为1.0g和0.5g,此时通过肉眼观察无水MgSO₄刚好过量且农药回收率良好。

对于一些热不稳定的农药组分,在前处理步骤要注意温度的控制,加入无水MgSO₄会放出热量,要缓慢加入,防止快速剧烈放热以及结块造成的农药损失,本实验将蘑菇罐头样品和萃取溶剂乙腈在萃取前放置在4℃冰箱中预冷却。

2.3 净化剂的选择

石墨烯作为一种新型的纳米材料,具有很大的比表面积(2630m²/g)、大的共轭体系、很强的疏水性、易于进行功能化修饰、很好的耐酸、耐碱、耐热性能和化学稳定性,亦可与有机分子产生强的 π - π 相互作用^[18]。

文献报道石墨烯可以吸附样品中的色素,含有苯环的物质,含有N、S、P、O等极性的物质^[12-13],可很好的去除蘑菇罐头基质中的蛋白质、碳水化合物、少量色素等杂质。本实验比较了5mg石墨烯、50mg PSA+50mg C₁₈、50mg PSA+5mg石墨烯的除杂效果及回收率情况。实验结果发现,50mg PSA+5mg石墨烯的除杂效果最好,5mg石墨烯次之,50mg PSA+50mg C₁₈最差,三种净化剂的回收率情况都良好。虽然50mg PSA+5mg石墨烯的除杂效果要优于5mg石墨烯的除

杂效果,但效果不明显,同时又增加了成本与操作步骤,所以本次实验的净化剂最终确定为石墨烯。三种净化剂除杂效果的提取离子模式下的离子流图如图1所示。

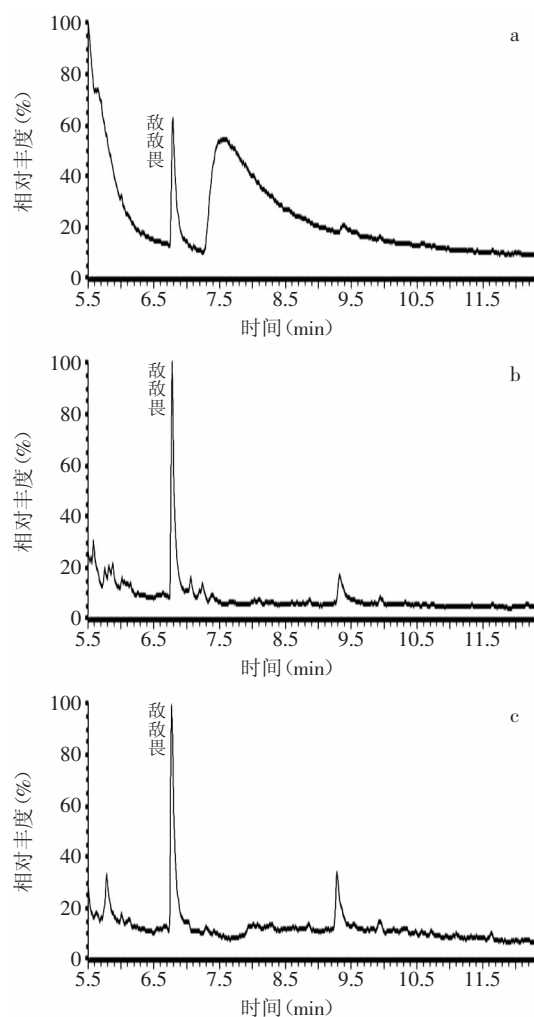


图1 空白样品中添加浓度为0.25mg/L的敌敌畏提取离子流图
Fig.1 SIM chromatogram of dichlorvos spiked at 0.25mg/L in a blank sample

注:a:吸附剂为50mg PSA+50mg C₁₈;b:吸附剂为50mg PSA+5mg石墨烯;c:吸附剂为5mg石墨烯。

2.4 净化剂石墨烯用量的优化

为了获得最佳的除杂效果和保证较好的回收率,本实验对石墨烯的用量进行了优化,比较了0.5、2、5、8mg石墨烯的除杂效果及其回收率的情况,不同用量石墨烯除杂效果的提取离子模式下的离子流图如图2所示,随着石墨烯用量的增加,除杂效果越来越好,石墨烯用量为5mg的情况下,57种农药取得良好的回收率良好,同时除杂效果良好。尽管石墨烯用量为8mg时,除杂效果最佳,但过多的石墨烯会吸附含有苯环和含有溴等极性较强物质,从而导致六氯苯、溴氰菊酯等农药回收率偏低,故本实验石墨烯的用量为5mg。

2.5 方法学考查

2.5.1 线性范围与检出限 用基质匹配的空白液配

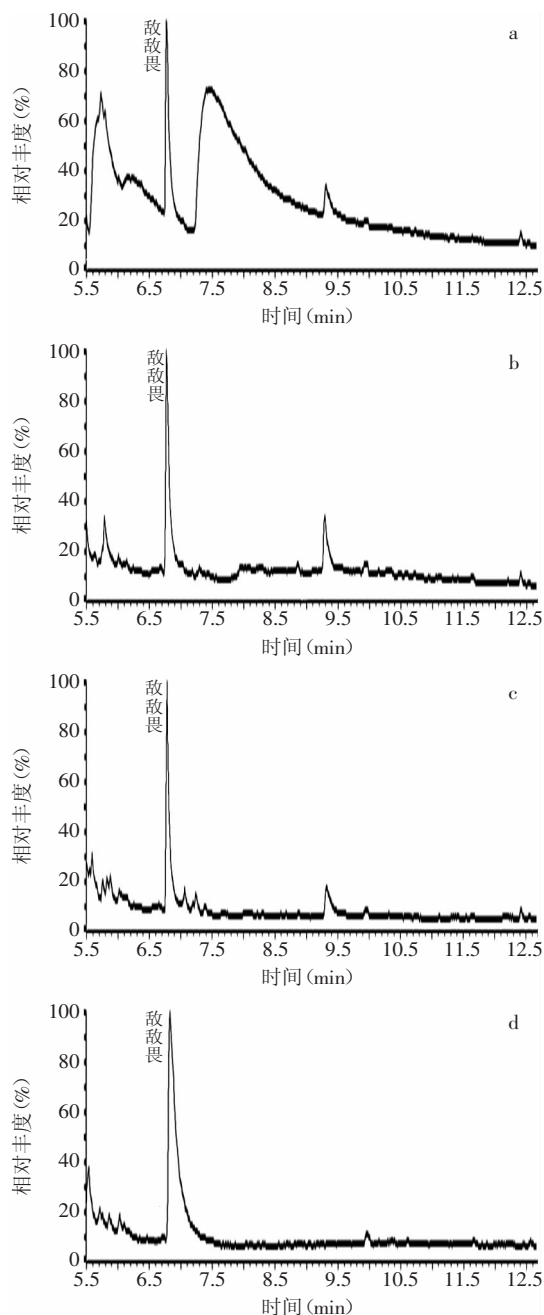


图2 空白样品中添加浓度为0.25mg/L敌敌畏的提取离子流图
Fig.2 SIM chromatogram of dichlorvos spiked at 0.25mg/L in a blank sample

注: a: 吸附剂为0.5mg石墨烯; b: 吸附剂为2mg石墨烯; c: 吸附剂为5mg石墨烯; d: 吸附剂为8mg石墨烯。

表2 57农药的检出限、回收率以及5个水平的线性系数

Table 2 Limits of detection (LODs), recovery rates and the linear relations of 57 pesticides

序号	农药名称	检出限 (mg/kg)	回收率(%)			线性系数 R^2
			0.05mg/kg	0.1mg/kg	0.25mg/kg	
1	敌敌畏	0.0043	87.52	91.63	91.45	0.9940
2	甲胺磷	0.0068	101.23	109.00	108.67	0.9870
3	四氯硝基苯	0.0024	85.19	79.84	87.82	0.9997
4	灭线磷	0.0013	148.01	154.20	132.35	0.9994
5	治螟磷	0.0016	99.81	93.54	101.90	0.9998
6	硫线磷	0.0024	96.04	90.01	99.09	0.9999
7	甲拌磷	0.0023	98.53	92.35	95.58	0.9997

制浓度成0.01~0.5mg/L的混合标准溶液,以浓度为横坐标和定量离子对峰面积为纵坐标进行线性回归计算,所得的相关系数良好,线性范围见表2。根据3倍的信噪比(S/N)确定化合物的检出限,57种农药的检出限在0.8~19.7 $\mu\text{g/kg}$ 的范围内(见表2),57种混合农药标品的选择离子流图见图3。

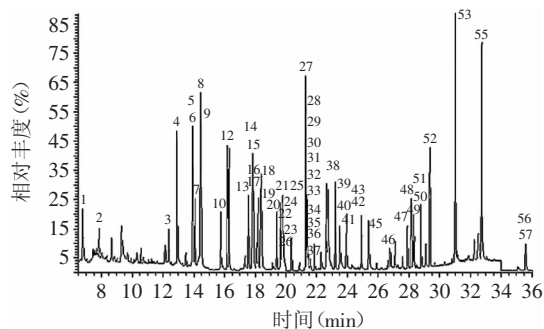


图3 57种混合农药标准品的离子流图(0.5mg/L)

Fig.3 Chromatogram of 57 pesticides standards spiked at 0.5mg/L

2.5.2 回收率和精密度实验 用基质匹配的空白液稀释57种农药的标准品混标,分别进行0.05、0.1、0.25mg/kg三个浓度的回收率实验。方法的回收率在70.2%~130%之间,只有氟虫腈三个浓度的平均回收率为154.2%(见表2),RSD%小于10,满足农药检测要求。

3 结论

首次将石墨烯作为分散固相萃取的吸附剂应用到蘑菇罐头的农药残留检测中,与农业行业标准NY/T 1380-2007中的PSA+C₁₈吸附剂组合相比^[19],石墨烯具有除杂效果好,成本低和用量少的优点,符合蘑菇罐头中57种农药同时检测的要求。

应用本方法对市售的22个蘑菇罐头样品中的57种农药进行筛查发现,一个样品中检出灭线磷,含量为0.027mg/kg,我国尚未制定蘑菇制品中农药最大残留限量的标准,但是此含量高于我国国家标准对蔬菜中灭线磷最大残留限量0.02mg/kg的规定^[20]。通过本实验发现,蘑菇罐头中仍存在农药残留超标的危险,政府部门应加大对农业的投入,加强对农民科学种植的指导,合理用药,注意采收间隔期。同时各个罐头生产厂家要建立HACCP体系,控制好原料农残的监测,使产品的农药残留残留量处于安全水平,保证产品顺利出口和健康消费。

续表

序号	农药名称	检出限 (mg/kg)	回收率(%)			线性系数 R^2
			0.05mg/kg	0.1mg/kg	0.25mg/kg	
8	甲基乙拌磷	0.0012	99.61	93.36	97.69	0.9995
9	六氯苯	0.0026	74.90	70.20	81.78	0.9993
10	胺丙畏	0.0014	103.18	106.07	106.68	0.9981
11	二嗪磷	0.0011	103.94	97.41	98.16	0.9995
12	乙拌磷	0.0012	129.56	121.42	128.56	0.9993
13	除线磷	0.0014	124.06	116.27	127.90	0.9998
14	乙草胺	0.0020	98.80	92.59	95.85	0.9970
15	甲基毒死蜱	0.0004	124.46	116.65	108.31	0.9989
16	七氯	0.0038	105.73	99.09	98.00	0.9965
17	甲草胺	0.0047	94.13	88.21	97.04	0.9992
18	扑草净	0.0023	118.92	111.45	102.60	0.9966
19	皮蝇磷	0.0015	85.07	79.73	84.70	0.9992
20	马拉硫磷	0.0023	104.22	97.68	103.45	0.9924
21	倍硫磷	0.0015	92.35	86.55	95.21	0.9983
22	毒死蜱	0.0042	119.19	111.71	102.88	0.9995
23	甲基对硫磷	0.0103	92.48	93.23	95.55	0.9981
24	对硫磷	0.0059	85.95	80.55	92.69	0.9902
25	三氯杀螨醇	0.0058	81.16	76.07	78.67	0.9775
26	溴硫磷	0.0060	72.95	68.37	74.52	0.9972
27	毒虫畏	0.0034	99.15	92.92	102.22	0.9979
28	安果	0.0066	98.62	92.42	101.67	0.9951
29	异柳磷	0.0012	94.59	88.65	97.51	0.9992
30	稻丰散	0.0019	122.13	114.46	125.90	0.9958
31	氟虫腈	0.0043	147.63	155.94	153.63	0.9989
32	杀扑磷	0.0038	84.97	79.64	87.60	0.9789
33	杀虫畏	0.0046	97.13	91.03	103.13	0.9882
34	三唑酮	0.0123	87.71	82.20	90.42	0.9976
35	杀螨酯	0.0035	105.03	98.44	108.28	0.9987
36	敌草胺	0.0054	98.62	92.43	101.67	0.9975
37	苯线磷	0.0061	91.81	86.04	94.64	0.9788
38	丙草胺	0.0053	109.28	102.42	112.66	0.9995
39	腈菌唑	0.0050	117.32	109.95	110.95	0.9955
40	腐霉利	0.0052	98.03	91.88	101.07	0.9992
41	除草醚	0.0051	95.64	89.63	98.6	0.9986
42	异狄氏剂	0.0035	110.12	103.20	113.52	0.9992
43	乙硫磷	0.0008	97.38	91.26	100.39	0.9995
44	三唑磷	0.0069	78.33	73.41	80.75	0.9875
45	炔螨特	0.0060	106.86	100.15	110.17	0.9970
46	异菌脲	0.0197	108.12	101.33	105.46	0.9961
47	苯硫磷	0.0052	105.65	99.01	102.91	0.9952
48	甲氧滴滴涕	0.0045	104.84	98.25	95.08	0.9942
49	甲氰菊酯	0.0083	105.56	98.93	97.83	0.9974
50	三氯杀螨砒	0.0050	100.46	94.16	103.57	0.9992
51	伏杀硫磷	0.0096	64.94	60.86	66.95	0.9905
52	灭蚁灵	0.0019	119.54	112.04	113.24	0.9976
53	哒螨灵	0.0012	107.79	101.02	109.12	0.9933
54	蝇毒磷	0.0186	112.78	105.70	106.27	0.9856
55	醚菊酯	0.0013	111.14	104.16	104.57	0.9962
56	氯氰菊酯	0.0142	91.10	85.38	92.92	0.9908
57	溴氰菊酯	0.0122	75.73	70.97	78.07	0.9883

参考文献

- [1] 乔雯,杨平,易法海.世界蘑菇的贸易动向分析[J].国际贸易问,2008(1):27-33.
- [2] 何建新.我国果蔬罐头加工业现状,存在问题及发展对策[J].食品与机械,2008,24(2):151-155.
- [3] 彭卫红,郑林用,甘炳成.食用菌生产中农药使用原则和安全性[J].食用菌,2002(1):33-34.
- [4] Rasmussen R R, Poulsen M E, Hansen H. Distribution of multiple pesticide residues in apple segments after home processing[J]. Food additives and contaminants, 2003, 20(11): 1044-1063.
- [5] Cengiz M F, Certel M, Göçmen H. Residue contents of DDVP (Dichlorvos) and diazinon applied on cucumbers grown in greenhouses and their reduction by duration of a pre-harvest interval and post-harvest culinary applications[J]. Food Chemistry, 2006, 98(1): 127-135.
- [6] Balinova A M, Mladenova R I, Shtereva D D. Effects of processing on pesticide residues in peaches intended for baby food[J]. Food Additives and Contaminants, 2006, 23(9): 895-901.
- [7] 唐俊. 食用菌中农药多残留分析方法研究[D]. 合肥:安徽农业大学, 2009.
- [8] 白冰,董茂锋,邢增涛,等.气相色谱-质谱法检测双孢蘑菇和香菇中的67种农药残留[J].食用菌学报, 2011, 18(1): 63-69.
- [9] 蓝锦昌,徐郭明,周昱,等.加速溶剂(ASE)-气相色谱/串联质谱法测定食用菌中的25种农药残留[J].应用科技, 2010, 37(5): 57-63.
- [10] Chen N, Gao H, Zhong Q, et al. Fast determination of 22 kinds of pesticide residuals in grape wine and in grape by d-SPE Plus GC-MS[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2012, 7: 32.
- [11] Han Y, Li W, Dong F, et al. The behavior of chlorpyrifos and its metabolite 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in tomatoes during home canning[J]. Food Control, 2013, 31(2): 560-565.
- [12] Guan W, Li C, Liu X, et al. Graphene as dispersive solid phase extraction materials for pesticide LC-MS/MS multi-residue analysis in leek, onion and garlic[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2014, 31(2): 250-261.
- [13] Guan W, Li Z, Zhang H, et al. Amine modified graphene as reversed-dispersive solid phase extraction materials combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry for pesticide multi-residue analysis in oil crops[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1286: 1-8.
- [14] 李芳,张静,杨中,等. QuEChERS/液质联用法测定蔬菜中17种农药残留[J]. 吉林农业科学, 2013, 38(3): 93-96.
- [15] 陈楠楠,高红波,钟其顶,等.分散固相萃取GC-MS法快速测定葡萄酒和葡萄中的22种农药残留[J]. 酿酒科技, 2012, 7: 32.
- [16] 宋莹. QuEChERS结合气相色谱-质谱测定果汁中农药多残留方法研究[D]. 北京:中国农业科学院, 2011.
- [17] 吕晓玲. QuEChERS方法在农药多残留检测中的应用[D]. 北京:中国农业科学院, 2010.
- [18] 王璐,臧晓欢,王春,等.石墨烯在样品前处理研究领域的最新进展[J]. 分析化学评论与进展, 2014, 42(1), 136-144.
- [19] 中华人民共和国农业部. NY/T 1380-2007 中国标准号书[S]. 北京:中国标准出版社, 2007.
- [20] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 中华人民共和国农业部. GB 2763-2014 中国标准号书[S]. 北京:中国标准出版社, 2014.
- [11] Schlichtherle-Cerny H, Oberholzer D. Comparison of aroma compounds of mild and traditional acidic yogurts using SPME-GC-O-MS[C]. Proceedings of the 5th NIZO Dairy Conference-Prospects for Flavour Formation and Perception Papendal (NL) June, 2007: 13-15.
- [18] Mussinan C J, Walradt J P. Volatile constituents of pressure cooked pork liver[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1974, 22(5): 827-831.
- [19] 王怡娟,姜永江,陈梨柯. 养殖美国红鱼鱼肉中挥发性成分的研究[J]. 水产科学, 2009, 28(6): 303-307.
- [20] 施文正,王锡昌,陶宁萍,等. 野生草鱼与养殖草鱼的挥发性成分[J]. 江苏农业学报, 2011, 27(1): 177-182.
- [21] Fratini G, Lois S, Pazos M, et al. Volatile profile of Atlantic shellfish species by HS-SPME GC/MS[J]. Food Research International, 2012, 48(2): 856-865.
- [22] 李明,王利平,张阳,等. 水蜜桃品种间果香成分的固相微萃取-气质联用分析[J]. 园艺学报, 2006, 33(5): 1071-1074.

(上接第62页)

phase microextraction(HS-SPME) and simultaneous distillation/extraction(SDE)[J]. Food chemistry, 2007, 101(3): 1279-1284.

[11] 刘奇,郝淑贤,李来好,等. 鲟鱼不同部位挥发性成分分析[J]. 食品科学, 2012, 33(16): 142-145.

[12] 杨玉平,熊光权,焦春海,等. 顶空固相微萃取与气相色谱-质谱联用分析白鲢鱼体中的挥发性成分[J]. 湖北农业科学, 2012, 51(21): 4876-4879.

[13] Tao N P, Wu R, Zhou P G, et al. Characterization of odor-active compounds in cooked meat of farmed obscure puffer (*Takifugu obscurus*) using gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry[J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2014, 22(4): 431-438.

[14] Mason M E, Johnson B, Hamming M C. Volatile components of roasted peanuts. Major monocarbonyls and some noncarbonyl components[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1967, 15(1): 66-73.

[15] 臧明伍,王宇,韩凯,等. 香港酱牛肉挥发性风味化合物的研究[J]. 肉类研究, 2009(6): 46-51.

[16] 徐晓兰,陈海涛,慕艳梅,等. SDE-GC-MS 分析胡同坊北