

# 亚临界流体萃取高效脱除枸杞中的农药残留

沈艺楠<sup>1</sup>, 王云<sup>2</sup>, 刘星汶<sup>1</sup>, 赵云鹏<sup>1</sup>, 张尚微<sup>1</sup>, 杨继国<sup>1,2\*</sup>

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640) (2. 华南协同创新研究院, 广东东莞 523808)

**摘要:** 为有效去除枸杞中农药残留以提高食用安全性, 该研究采用亚临界流体萃取技术脱除毒死蜱、氯氰菊酯、多菌灵等常见 7 种残留农药, 探究不同溶剂类型、萃取温度、萃取时间和次数对残留农药的去除效果。研究表明, 亚临界流体脱除农药残留的最佳条件为: 萃取剂丁烷:乙醇 2:1 (W/W)、萃取温度 30 °C、萃取时间 40 min、萃取次数 2 次。在此条件下, 克百威、氯氟氰菊酯、氯氟菊酯和毒死蜱的脱除率分别为 95.53%、92.73%、93.58%和 93.41%, 吡虫啉、多菌灵和氟虫腈的脱除率分别为 86.61%、89.04%和 89.59%; 处理后枸杞中主要成分枸杞多糖、甜菜碱和水分的损失率分别为 4.50%、4.41%和 0.54%, 活性成分损失较小。亚临界流体萃取技术可以显著降低枸杞中农药残留, 同时达到无损脱除的效果, 是一种绿色环保的农残脱除手段。

**关键词:** 枸杞; 农药残留; 亚临界流体; 萃取; 脱除

文章编号: 1673-9078(2022)01-329-335

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.1.0289

## Subcritical Fluid Extraction for Efficient Removal of Pesticide Residues from *Lycium barbarum*

SHEN Yi'nan<sup>1</sup>, WANG Yun<sup>2</sup>, LIU Xingwen<sup>1</sup>, ZHAO Yunpeng<sup>1</sup>, ZHANG Shangwei<sup>1</sup>, YANG Jiguo<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. South China Institute of Collaborative Innovation, Dongguan 523808, China)

**Abstract:** To effectively remove the pesticide residues in *Lycium barbarum* and improve food safety, in this study, subcritical fluid extraction technology was used to remove 7 kinds of common pesticide residues such as chlorpyrifos, cypermethrin and carbendazim. The effects of different solvent types, extraction temperature, extraction time and times on the removal rate of the pesticides were investigated. The research revealed that the optimal extraction conditions for subcritical fluid removal of pesticide residues were as follows: extracting agent, butane: methanol, 2:1 (W/W); extraction temperature, 30 °C; extraction duration, 40 min; extraction times, 2. Under these conditions, the removal rates of carbocarb, cyhalothrin, cypermethrin and chlorpyrifos were 95.53%, 92.73%, 93.58% and 93.41%, respectively, with the removal rates of imidacloprid, carbendazim and fipronil as 86.61%, 89.04% and 89.59%, respectively. After the treatment, the loss rates of polysaccharide, betaine and water of *Lycium barbarum* were 4.50%, 4.41% and 0.54%, respectively, indicating that the loss of active components was small. The subcritical fluid extraction technology can reduce the pesticide residues in *Lycium barbarum* not only significantly but also non-destructively. It is a green and environmentally friendly method for the removal of pesticide residues.

**Key words:** *Lycium barbarum*; pesticide residues; subcritical fluid; extraction; removal

引文格式:

沈艺楠,王云,刘星汶,等.亚临界流体萃取高效脱除枸杞中的农药残留[J].现代食品科技,2022,38(1):329-335

SHEN Yinan, WANG Yun, LIU Xingwen, et al. Subcritical Fluid Extraction for Efficient Removal of Pesticide Residues from *Lycium barbarum* [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(1): 329-335

枸杞 (*Lycium barbarum*) 作为一种传统中药材, 其生物活性成分在抗肿瘤<sup>[1]</sup>、抗氧化、抗炎<sup>[2]</sup>、改善肠道微环境<sup>[3]</sup>等方面具有重要作用。由于枸杞生长过程中易受到病虫害威胁而导致其产量降低, 人们在种植过程中广泛使用有机磷类、菊酯类等农药<sup>[4]</sup>, 使得农药使用量超标现象日益明显, 严重影响其品质和使用安全。目前国内外均颁布了相关药典对中药材农药残留限量进行了规定, 我国在 2015 版的《药典》第四部中新增了“第五法 药材及饮片 (植物类) 中禁用农药多残留测定法”, 以及 33 项关于中药材农残监控项目

收稿日期: 2021-03-17

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFC1601005)

作者简介: 沈艺楠(1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 中药材农药残留, E-mail: 2387216253@qq.com

通讯作者: 杨继国 (1977-), 男, 博士, 教授级高级工程师, 研究方向: 食品生物化学, E-mail: yang.jg@scut.edu.cn

道微环境<sup>[3]</sup>等方面具有重要作用。由于枸杞生长过程中易受到病虫害威胁而导致其产量降低, 人们在种植过程中广泛使用有机磷类、菊酯类等农药<sup>[4]</sup>, 使得农药使用量超标现象日益明显, 严重影响其品质和使用安全。目前国内外均颁布了相关药典对中药材农药残留限量进行了规定, 我国在 2015 版的《药典》第四部中新增了“第五法 药材及饮片 (植物类) 中禁用农药多残留测定法”, 以及 33 项关于中药材农残监控项目

[5]。国家对农残的监管力度日益加大<sup>[6]</sup>,解决枸杞等中药材中农药残留问题具有重大意义。

目前,对于枸杞等中药材农药残留的脱除方法主要包括化学法、生物法和物理法<sup>[7]</sup>。首先,化学法是采用化学试剂降解农药成分以降低其毒性,但常用试剂如臭氧、过氧化氢等残留会带来严重的二次污染问题<sup>[8]</sup>。生物法脱除农药残留是指利用天然微生物、基因工程菌等将农药大分子分解为小分子化合物,具有较高广谱性,但是基因工程价格昂贵,且中间代谢产物复杂,难以分析其毒性和生物安全性。物理法如传统的储藏法、炮制法脱除残留农药的范围有限,仅分别适用于性质不稳定、易分解和热敏感农药<sup>[9]</sup>;上世界八十年代超临界流体萃取技术(SFE)开始用于农药残留的脱除,它是利用物质在临界压力和温度以上时溶解力更强的特性来萃取农药分子<sup>[10]</sup>,但该方法要求操作压力范围为15~30 MPa,致使其设备成本及运行能耗偏高,不适用于大规模工业生产<sup>[11]</sup>。

亚临界萃取技术是通过控制一定压力和温度,使萃取剂处于亚临界状态,此时的萃取剂具有较好的渗透性和溶解性,可更好的萃取分离目标产物<sup>[12]</sup>。由于其操作温度范围在20~60℃,压力控制0.3~0.8 MPa,

故可有效避免对物料本身造成伤害,是一种绿色环保、节能安全的萃取分离技术。目前它被广泛应用于油脂<sup>[13]</sup>、植物色素<sup>[14]</sup>、香精<sup>[15]</sup>等的提取,在脱除农药残留方面也有涉及,但多数研究局限于蔬菜和水果<sup>[16-18]</sup>、茶叶<sup>[19]</sup>、环境<sup>[20]</sup>中农药残留检测,而对于中药材中农药残留脱除应用较少。张民等<sup>[21]</sup>利用亚临界丙烷萃取脱除人参提取物中有机氯农药,研究表明,在萃取压力为8 MPa、65℃下萃取120 min,溶剂流量为2.94 kg/h的条件下,可几乎完全脱除 $\gamma$ -HCH、op-DDT,对TCNB、pp-DDT、DDE脱除率大于60%。此外还有秦广雍等<sup>[22]</sup>、刘智谋等<sup>[23]</sup>进行了相关研究,但也都仅限于中药材人参中有机氯农药的脱除。由于中药材种植过程使用的农药种类繁多且极性复杂,而现阶段亚临界萃取脱除农残多是采用单一溶剂、针对单一类农药,缺乏对不同种类农药多残留的脱除研究。因此本实验以中药材枸杞为原料,添加植物种植过程中常见的7种不同极性的农药(理化性质具体见表1),采用混合萃取剂丁烷和乙醇,以改善萃取剂极性,扩大脱除农药极性范围,探究其对该7种农药的脱除效果,以建立适用性更广、更高效的亚临界流体脱除中药材中农药残留的方法。

表1 七种不同农药的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of seven different pesticides

序号	农药类型	名称	理化性质	极性大小★
1	有机磷类	毒死蜱	水中溶解度为1.2 mg/L,溶于大多数有机溶剂。	★★★★
2	菊酯类	氯氟菊酯	难溶于水,在醇、氯代烃类、酮类、环己烷等溶解度>450 g/L。	★
3		氯氟氯菊酯	难溶于水,可溶于大多数有机溶剂。	★★
4	杀菌剂类	多菌灵	难溶于水和一般有机溶剂,20℃时的溶解度(质量比)为:丙酮0.04%,乙醇0.03%,氯仿0.01%,苯、乙醚和水均小于0.001%。可溶于硫酸、盐酸和醋酸等有机酸,并生成相应的盐。	★
5	烟碱类	吡虫啉	溶解度:水中0.51 g/L,二氯甲烷中50~100 g/L,异丙醇中1~2 g/L,甲苯中0.5~1 g/L,正己烷中小于0.1 g/L。甲醇、乙醇≥100 mg/L。	★★★★
6	苯基吡唑类	氟虫脲	溶解度为:丙酮54.6 g/100 mL,二氯甲烷2.23 g/100 mL,甲醇13.75 g/100 mL,己烷和甲苯0.3 g/mL,水1.9 mg/L。	★★★★
7	氨基甲酸酯类	克百威	可溶于多种有机溶剂,难溶于二甲苯、石油醚、煤油。	★★★★★

注:\*极性与水相比:★★★★★为极性大小同水的极性大小。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

农药均为市购,包括有机磷类(毒死蜱)、菊酯类(氯氟氯菊酯、氯氟菊酯)、杀菌剂类(多菌灵)、烟碱类(吡虫啉)、苯基吡唑类(氟虫脲)、氨基甲酸酯类(克百威);枸杞,批号为KPGQGG-18-47,来自

青海康普生物科技股份有限公司;无水乙醇(食品级)、正丁烷(分析纯)、浓硫酸,天津科密欧化学试剂有限公司;乙醇(色谱纯),上海麦克林生化科技有限公司;实验用水为超纯水(18 M $\Omega$ .cm)

### 1.2 仪器与设备

LCMS8045型高效液相色谱-质谱联用仪,岛津(上海)实验器材有限公司;BJ-150型高速多功能粉

碎机, 德清拜杰电器有限公司; IX73 型荧光显微镜, 日本 OLYMPUS; BSA-224S 型分析天平, 德国赛多利斯; T-9000 型电子天平, 常熟双杰测试仪器厂; 200 L 亚临界流体萃取小试系统, 河南亚临界萃取技术研究院有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 亚临界流体脱除中药材枸杞中农药残留工艺流程

首先将枸杞置于萃取罐中, 关闭进料口, 抽真空使萃取罐内压力降至 0.01 MPa 以下后, 加入液化亚临界流体溶剂进行萃取。待萃取结束后, 萃取物和萃取剂一起进入溶剂分离罐。通过减压回收分离罐中的萃取剂, 回收后的萃取剂可以循环使用, 萃取物通过分离罐底部排料口排出。

#### 1.3.2 试验样品制备

将 7 种不同类型的农药分别溶解于 80% 乙醇溶液中得到农药混合液, 控制乙醇中不同类型的农药浓度为 GB 2763-2019 标准中规定的检出限的 10 倍, 其中氟虫腈的浓度以 NY/T 1379-2007 标准中检出限的 10 倍来计。

将枸杞浸没于上述农药混合液中, 枸杞与农药混合液质量比为 1:1, 5 s 后取出物料, 晾干后装于塑料袋中, 密封, 待检。

#### 1.3.3 不同种类农药残留检测方法

不同种类农药残留检测送至广州中科检测技术服务有限公司, 具体检测方法参照《中国药典》2015 版第四部农药多残留量测定法-质谱法, 最低检出限除氯氰菊酯为 0.025 mg/kg 以外, 其它均为 0.005 mg/kg。

#### 1.3.4 亚临界流体脱除枸杞中农残的试验设计

##### 1.3.4.1 单因素试验

采用常见的亚临界丁烷单一溶剂和不同比例的亚临界丁烷-乙醇混合溶剂(丁烷:乙醇为 1:1、2:1、10:1 ( $m/m$ ))进行萃取, 以筛选合适的亚临界脱农残的溶剂, 并以未经过亚临界萃取处理的枸杞作为空白对照, 测定并计算亚临界处理前后农残的脱除率, 在张民等<sup>[21]</sup>前人探究的工艺条件基础上, 结合实验室设备允许工艺参数范围, 设置亚临界流体脱除中药材农残因素水平, 分别考察不同萃取温度(20、30、40、60 °C)、萃取时间(20、30、40、60 min)、萃取次数(1、2、3 次)对 7 种农残脱除率的影响。

##### 1.3.4.2 亚临界流体脱除枸杞中高浓度农药残留的工艺验证试验

将样品枸杞分别按照 7 种农药的最高检出限 100 倍浓度添加农药, 利用上述单因素试验条件进行亚临

界流体脱除农药残留试验以验证该工艺对枸杞中不同种类高浓度农药残留的脱除效果。

### 1.4 亚临界萃取处理对枸杞理化指标的影响

表面结构观察: 利用荧光显微镜, 将未经过亚临界流体脱农残处理、处理后的干枸杞均匀切片, 分别置于显微镜玻片上进行外表面的观察。

水分、枸杞多糖、甜菜碱等指标检测方法参照《中国药典》(2015 版) 第四部通则。

### 1.5 数据分析

本文采用 Excel 2016 和 Origin 2018 对数据进行处理和分析, 每组实验设置 3 个平行组。

## 2 结果与分析

### 2.1 单因素试验结果

#### 2.1.1 萃取溶剂对不同种类农残脱除率的影响

针对不同极性大小的农药, 分别使用单一溶剂丁烷、不同比例丁烷-乙醇混合溶剂(1:1、2:1、10:1)( $m/m$ )对中药材枸杞进行亚临界脱农残处理, 其它条件为溶料比 2:1 ( $m/m$ ), 萃取温度 30 °C, 时长 40 min, 萃取次数 1 次。所得不同种类农药的脱除率如图 1 所示。

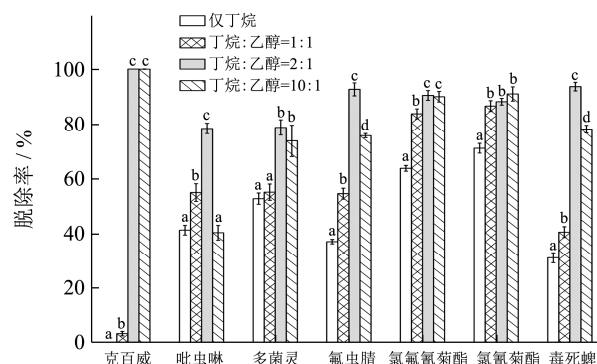


图 1 萃取溶剂对农药脱除率的影响

Fig.1 Effect of extraction solvent on pesticide removal rate

注: 统计分析是采用  $t$  检验的单因素方差分析, 不同字母表示有显著性差异 ( $p < 0.05$ ), 相同字母表示无显著性差异 ( $p > 0.05$ ). 图 2~4 同。

整体来看, 添加乙醇能够显著改变亚临界流体的极性, 进而扩大农药脱除范围, 这与超临界提取多酚物质的原理相似<sup>[24]</sup>。在未添加乙醇的情况下, 由于亚临界萃取溶剂丁烷的极性限制, 农药克百威的脱除效果最差。随着乙醇含量的增加, 萃取溶剂的极性发生变化, 7 种农药的脱除率均有所上升, 在丁烷:乙醇为 2:1 ( $m/m$ ) 时, 克百威、氟虫腈、氯氟氰菊酯和毒死蜱的脱除率分别为 100%、92.59%、90.41%、93.58%。

当丁烷:乙醇为 10:1 (*m/m*) 时, 各种农药的脱除率变化不大。因此, 综合实际成本考虑选择丁烷:乙醇为 2:1 (*m/m*) 为最佳溶剂比。

### 2.1.2 萃取温度对不同种类农残脱除率的影响

采用萃取剂丁烷:乙醇 2:1 (*m/m*), 在料液比为 2:1 (*m/m*)、萃取时长 40 min、次数为 1 的条件下, 控制萃取温度分别为 20、30、40、60 °C, 考察温度对枸杞中 7 种农残脱除效果的影响。已知随着温度的升高, 溶质的溶解度增大, 分子热运动速率加快, 分子间相互碰撞几率也会增大, 农药分子脱除率上升。由图 2 可知, 在 20~30 °C 范围内, 随着温度的升高, 7 种农药的脱除率整体上呈上升趋势, 且在 30 °C 时克百威、氟虫腈、氯氟氰菊酯的脱除率达到最高, 分别为 100%、91.24%、91.77%。温度超过 30 °C 时, 部分农药的脱除率下降, 可能是因为温度过高导致枸杞内部功效成分枸杞油和枸杞色素在萃取剂中溶解, 进而影响了农药的脱除效果。综合考虑实际生产能耗问题, 选择 30 °C 为最佳萃取温度。

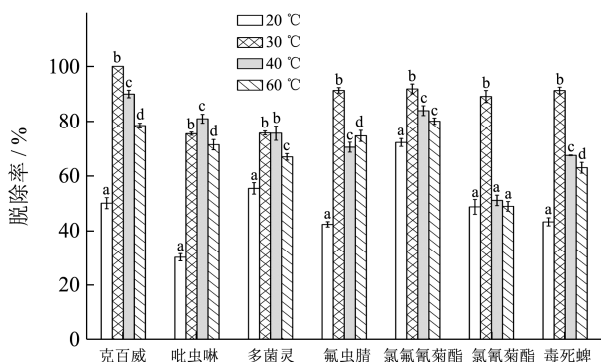


图 2 萃取温度对农药脱除率的影响

Fig.2 Effect of extracting temperature on pesticide removal rate

### 2.1.3 萃取时间对不同种类农残脱除率的影响

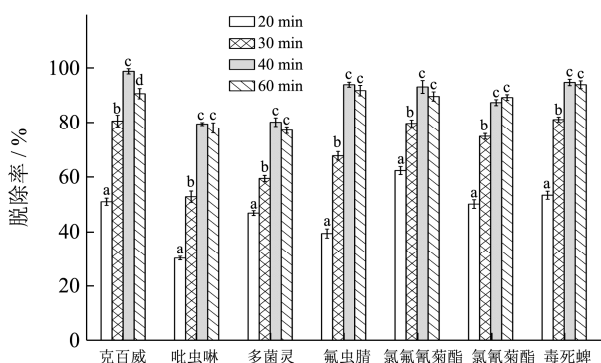


图 3 萃取时间对农药脱除率的影响

Fig.3 Effect of extracting time on pesticide removal rate

采用溶剂丁烷:乙醇 2:1 (*m/m*), 在料液比为 2:1 (*m/m*)、萃取温度为 30 °C、次数为 1 的条件下, 控制萃取时间分别为 20、30、40、60 min, 考察不同时间

对枸杞中 7 种农残脱除效果的影响, 实验结果见图 3。当萃取时间由 20 min 增加到 40 min 时, 农药的脱除率均不同程度的上升, 克百威、氟虫腈和氯氟氰菊酯的最高脱除率可分别达 98.57%、93.66%和 92.85%。随着萃取时间延长, 农药的脱除率基本不变或略有下降, 说明溶剂已和样品表面充分接触, 溶解趋于饱和或者样品遭到重复污染, 致使农药残留量增加, 这与张民等的实验结果相似<sup>[21]</sup>。因此综合选择 40 min 为最佳萃取时间。

### 2.1.4 萃取次数对不同种类农残脱除率的影响

采用溶剂丁烷:乙醇 2:1 (*m/m*), 在料液比为 2:1 (*m/m*)、萃取时长 40 min、萃取温度 30 °C 的条件下, 控制萃取次数分别为 1、2、3 次, 考察萃取次数对枸杞中 7 种农残脱除效果的影响。由图 4 可以看出对于农药克百威萃取 1 次脱除率即可达到 100%, 其它农药在萃取第二次时, 脱除率均有所增加, 说明萃取剂继续溶解农药, 而在萃取第三次时, 各种农残的脱除率基本保持不变, 说明枸杞表面大部分的农残经过前两次萃取基本已脱除完全。综合经济成本, 选择两次为最佳萃取次数。

## 2.2 亚临界流体脱除枸杞中高浓度农药残留的工艺验证试验

采用溶剂丁烷:乙醇 2:1 (*m/m*), 在料液比为 2:1 (*m/m*)、萃取时间 40 min、温度 30 °C、萃取 2 次的条件下, 考察亚临界流体对添加 7 种高浓度农药的枸杞农药残留脱除情况, 具体结果见下表。由表 2 可以看出, 农药克百威、氟虫腈、氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、毒死蜱、吡虫啉和多菌灵的脱除率均在 80% 以上。总的来看, 上述亚临界流体萃取技术对脱除中药材枸杞中农药残留具有较好效果。

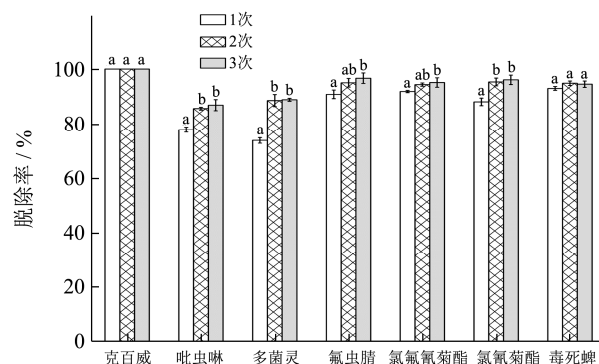


图 4 萃取次数对农药脱除率的影响

Fig.4 Effect of extracting times on pesticide removal rate



表 2 亚临界流体对枸杞中不同种类农药残留的脱除效果

**Table 2 Effect of subcritical fluid on the removal of pesticide residues in *Lycium barbarum***

农药种类	克百威	吡虫啉	多菌灵	氟虫脒	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	毒死蜱
原始浓度/(mg/kg)	0.38±0.01	60.12±0.32	0.73±0.04	5.67±0.09	10.73±0.21	9.98±0.12	1.67±0.09
脱除后浓度/(mg/kg)	0.02±0.02	8.05±0.19	0.08±0.01	0.59±0.01	0.78±0.02	0.64±0.01	0.11±0.01
平均脱除率/%	95.53	86.61	89.04	89.59	92.73	93.58	93.41

表 3 亚临界萃取处理对枸杞水分、多糖等生化成分的影响 (%)

**Table 3 Effect of subcritical extraction treatment on water and polysaccharide of *Lycium barbarum***

检测指标	空白对照	处理后	平均损失率
水分	9.22±0.01	9.17±0.01	0.54
浸出物	76.35±0.21	74.53±0.35	2.38
枸杞多糖 (以葡萄糖 C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> )	3.11±0.02	2.97±0.01	4.50
甜菜碱 (以 C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> 计)	0.68±0.01	0.65±0.01	4.41

### 2.3 亚临界萃取处理对枸杞理化指标的影响

#### 2.3.1 亚临界萃取处理对枸杞生化成分的影响

采用溶剂丁烷:乙醇 2:1 (m/m), 在料液比为 2:1 (m/m)、萃取时间 40 min、温度 30 °C、萃取 2 次的条件下对枸杞进行亚临界脱除农残试验, 然后对处理前后枸杞中成分进行检测, 具体结果见表 3。经 *t* 检验, *p*>0.05, 这表明亚临界流体脱除农药残留对枸杞中的主要生化成分影响不显著。

#### 2.3.2 亚临界萃取处理对枸杞表面结构的影响



图 5 亚临界脱农残前后枸杞表面结构肉眼观察

**Fig.5 The surface structure of *Lycium barbarum* before and after subcritical extraction by macroscopic observation**

注: 左: 空白处理; 右: 亚临界处理。



图 6 亚临界脱农残前后枸杞表面结构显微镜观察

**Fig.6 The surface structure of *Lycium barbarum* before and after subcritical extraction by microscopic observation**

注: a: 空白处理; b: 亚临界处理。

采用溶剂丁烷:乙醇 2:1 (m/m), 在料液比为 2:1 (m/m)、萃取时间 40 min、温度 30 °C、萃取 2 次的条件下对中药材枸杞进行亚临界脱除农残试验, 然后对处理前后的枸杞进行表面结构观察 (见图 5、6)。

采用荧光显微镜放大 100、200 倍观察可知, 除脱除农残后枸杞表面褶皱纹路有舒展外, 其表面结构无明显区别。亚临界流体脱除农残是一种对物料外观无影响, 可保证产品品质的无损温和脱除技术。

### 3 结论

为广泛探究亚临界流体萃取技术对中药材农药残留的脱除效果, 本实验以添加了 7 种不同种类、不同极性农药的枸杞为原料, 在萃取剂丁烷:乙醇为 2:1 (m/m), 料液比为 2:1 (m/m)、萃取时间 40 min、温度 30 °C、萃取 2 次的条件下对枸杞进行亚临界流体脱除农残试验, 克百威、氯氟氰菊酯、氯氰菊酯和毒死蜱的脱除率均在 90%以上, 分别为 95.53%、92.73%、93.58%和 93.41%, 而吡虫啉、多菌灵和氟虫脒的脱除率也均在 85%以上, 分别为 86.61%、89.04%和 89.59%。枸杞中多糖、甜菜碱和水分的损失率分别为 4.50%、4.41%和 0.54%, 处理前后含量基本不变, 显微镜下观察枸杞表面结构也没有明显变化。前人研究中, 罗金凤等<sup>[25]</sup>采用不同清洗剂对水果中农残毒死蜱、氯氟菊酯进行洗脱, 最高脱除率为 33%和 34%; 韩玉谦等<sup>[26]</sup>利用超临界 1,1,1,2-四氟乙烷萃取技术脱除人参中残留农药, 对有机氯农药脱除率可达 91.5%。对比本文可见, 亚临界流体萃取技术对枸杞中农药残留达到了较高的脱除效果。因此, 亚临界流体萃取技术对于脱除中药材枸杞中各类农药具有广泛适用性。本文为广泛脱除中药材农药残留提供了一定的数据支撑, 也为企业进一步开发利用枸杞等中药材资源提供了安全保障。

### 参考文献

[1] Ran L, Chen F, Zhang J, et al. Antitumor effects of pollen polysaccharides from Chinese wolfberry on DU145 cells via

- the PI3K/AKT pathway *in vitro* and *in vivo* [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 152: 1164-1173
- [2] Li J, Zhang Y, Jiao L, et al. Preventive effect of crude polysaccharide extract from Chinese wolfberry against hyperglycemia-induced oxidative stress and inflammation in streptozotocin-induced diabetic rats [J]. Pharmacognosy Magazine, 2019, 15(65): 638-644
- [3] Zhao Y, Yan Y, Zhou W, et al. Effects of polysaccharides from bee collected pollen of Chinese wolfberry on immune response and gut microbiota composition in cyclophosphamide-treated mice [J]. Journal of Functional Foods, 2020, 72
- [4] 王娟,解迎双,刘志业,等.河西走廊地区枸杞中农药残留水平及膳食风险评估[J].农产品加工,2020,515(21):63-68  
WANG Juan, XIE Yingshuang, LIU Zhiye, et al. Analysis of pesticide residues in wolfberry and their dietary exposure risk assessments in Hexi corridor [J]. Farm Products Processing, 2020, 515(21): 63-68
- [5] 关于中国药典 2015 年版四部 0212 药材和饮片检定通则 2341 农药残留量测定法修订草案的公示[S/OL].2019 <https://www.sohu.com/a/337606245727696>  
Publicity of the revised draft of 2341 pesticide residue determination method in Chinese pharmacopoeia 2015 edition of fourth part 0212 general rules for the verification of medicinal materials and decoction pieces [S/OL]. 2019 <https://www.sohu.com/a/337606245727696>
- [6] 周国威,任红敏,郭立强.国内外中药材农药残留标准现状比较及技术贸易壁垒的应对措施[J].广东化工,2019,46(19): 112-113  
ZHOU Guowei, REN Hongmin, GUO Liqiang. Comparison of pesticide residue limit standards in Chinese herbal medicines at home and abroad and countermeasures for technical trade barriers [J]. Guangdong Chemical Industry, 2019, 46(19): 112-113
- [7] 陈静钰.表面分子印迹聚合物的制备及其对茶多酚中吡虫啉和啶虫脒脱除的研究[D].无锡:江南大学,2020  
CHEN Jingyu. Preparation of surface molecularly imprinted polymer and its application in the removal of imidacloprid and acetamiprid from tea polyphenols [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2020
- [8] 刘姣,罗定强,樊宝娟,等.分散固相萃取法与酶抑制法测定 8 种不同部位中药材农药残留[J].西北药学杂志,2017,32(6): 702-707  
LIU Jiao, LUO Dingqiang, FAN Baojuan, et al. Quick easy cheap rugged safe and enzyme inhibition method for the determination of pesticide residues in 8 different parts of Chinese herbal medicines [J]. Northwest Pharmaceutical Journal, 2017, 32(6): 702-707
- [9] Marican A, Duran-Lara E F. A review on pesticide removal through different processes [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(3): 2051-2064
- [10] Yousefi M, Rahimi-Nasrabadi M, Mirsadeghi S, et al. Supercritical fluid extraction of pesticides and insecticides from food samples and plant materials [J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2020: 1-20
- [11] Gavahian M, Pallares N, Al Khawli F, et al. Recent advances in the application of innovative food processing technologies for mycotoxins and pesticide reduction in foods [J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 106: 209-218
- [12] 祁鲲.亚临界溶剂生物萃取技术的发展及现状[J].粮食与食品工业,2012,19(5):5-8  
QI Kun. Development and present situation of subcritical solvent organisms extraction technology [J]. Cereal & Food Industry, 2012, 19(5): 5-8
- [13] Wang S, Zhang Z S, Zhang T F, et al. Extraction and characterization of flaxseed oil obtained with subcritical n-butane [J]. Journal of Oleo Science, 2020, 69(9): 1011-1020
- [14] 田晓花,葛鹏,邵珍美.亚临界萃取黑花生衣原花青素工艺研究[J].现代食品,2020,14:88-92  
TIAN Xiaohua, GE Peng, SHAO Zhenmei, et al. Study on subcritical extraction of proanthocyanidins from black peanut skin [J]. Modern Food, 2020, 14: 88-92
- [15] Chemat F, Vian M A, Ravi H K, et al. Review of alternative solvents for green extraction of food and natural products: panorama, principles, applications and prospects [J]. Molecules, 2019, 24(16): 3007
- [16] 孔令军,张娅婷,谷令彪,等.中药材农药残留的研究进展[J].中国实验方剂学杂志,2015,21(21):231-234  
KONG Lingjun, ZHANG Yating, GU Lingbiao, et al. Research progress of traditional Chinese medicine pesticide residues [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2015, 21(21): 231-234
- [17] 王啸,林翠萍,张燕.亚临界水-固相萃取有机磷残留前处理技术[J].食品研究与开发,2013,34(12):73-75  
WANG Xiao, LIN Cuiping, ZHANG Yan. The subcritical water extraction-solid phase extraction to pretreatment organophosphorous residues [J]. Food Research and Development, 2013, 34(12): 73-75
- [18] Wennrich L, Popp B, Breuste J. Determination of

- organochlorine pesticides and chlorobenzenes in fruit and vegetables using subcritical water extraction combined with sorptive enrichment and CGC-MS [J]. *Chromatographia*, 2001, 53: 380-386
- [19] 张娅婷,孔令军,谷令彪,等.利用亚临界干洗技术去除市售茶叶农药残留的研究[C]//第三届河南省化学,化工与生物,食品学术研讨会.中国河南平顶山市:河南省化学学会, 2015
- ZHANG Yating, KONG Lingjun, GU Lingbiao, et al. Study on removing pesticide residues from commercial Chinese tea by subcritical dry cleaning technology [C]// The 3rd Henan Provincial Symposium on Chemistry, Chemical Engineering and Biology and Food. Pingdingshan City, Henan Province, China: Chemistry Society of Henan Province, 2015
- [20] Islam M N, Jo Y T, Jung S K, et al. Evaluation of subcritical water extraction process for remediation of pesticide-contaminated soil [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2013, 224(8): 1652
- [21] 张民,赵锁奇,许志明,等.亚临界丙烷萃取条件对人参提取物中有机氯农药残留脱除的影响[J].安全与环境学报,2008, 8(6):15-19
- ZHANG Min, ZHAO Suoqi, XU Zhiming, et al. Influence of subcritical propane extraction on the isolation of organochlorine pesticides from ginseng extraction [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2008, 8(6): 15-19
- [22] 秦广雍,张娅婷,庞会利,等.一种利用亚临界干洗技术去除天然植物农药残留的方法:中国,103549236[P].2014-02-05
- QIN Guangyong, ZHANG Yating, PANG Huili, et al. A method for removing pesticide residues of natural plants by using subcritical dry cleaning technology: China, 103549236 [P]. 2014-02-05
- [23] 刘智谋.一种低农残人参茎叶总皂苷的制法:中国, 104173399[P].2014-12-03
- LIU Zhimou. A method for producing total saponins from the stems and leaves of *ginseng* with low pesticide residues: China, 104173399 [P]. 2014-12-03
- [24] Jesus A A, Almeida L C, Silva E A, et al. Extraction of palm oil using propane, ethanol and its mixtures as compressed solvent [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2013, 81: 245-253
- [25] 罗金凤,王磊,丁晓雯,等.不同清洗剂对水果四种残留农药的洗涤效果研究[J].食品工业科技,2013,5:291-294
- LUO Jinfeng, WANG Lei, DING Xiaowen, et al. Study on washing effect of four pesticide residues in fruits by different detergents [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2013, 5: 291-294
- [26] 韩玉谦,李森.一种人参中残留农药的脱除方法:中国, 101810658B[P].2014-05-23
- HAN Yuqian, LI Sen. A method for removal of pesticide residues from ginseng: China, 101810658B [P]. 2014-05-23

---

(上接第 389 页)

- [29] 张宪臣,李蓉,张朋杰,等.QuEChERS-超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱快速测定水产品中 25 种药物残留[J].色谱,2018,36(2):114-124
- ZHANG Xianchen, LI Rong, ZHANG Pengjie, et al. Rapid determination of 25 drug residues in aquatic products by ultra performance liquid chromatography quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2018, 36(2): 114-124
- [30] 张宪臣,张朋杰,时成玉,等.微波辅助萃取-超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法快速测定食品接触塑料制品中 48 种污染物残留[J].色谱,2018,36(7):634-642
- ZHANG Xianchen, ZHANG Pengjie, SHI Chengyu, et al. Rapid determination of 48 contaminant residues in food contact plastic products by ultra performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry coupled with microwave-assisted extraction [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2018, 36(7): 634-642
- [31] 马俊美,孙磊,曹梅荣,等.超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法测定猪肉中 9 种大环内酯类抗生素[J].食品科学,2020,41(4):273-279
- MA Junmei, SUN Lei, CAO Meirong, et al. Determination of nine macrolide antibiotics in pork samples by ultra-high performance liquid chromatography quadrupole/orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *Food Science*, 2020, 41(4): 273-279
- [32] 胡巧茹,曹鹏,丛中笑,等.超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱对粮谷产品中 20 种真菌毒素的快速筛查和确证[J].色谱,2019,37(11):1241-1247
- HU Qiaoru, CAO Peng, CONG Zhongxiao, et al. Rapid screening and confirmation of 20 mycotoxins in grain products by ultrahigh performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high-resolution mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2019, 37(11): 1241-1247