

新烟碱类农药的快速检测技术研究进展

陈靖琳^{1,2}, 张妍^{1,2}, 张玉环^{1,2*}, 李建科^{1,2}

(1. 陕西师范大学食品工程与营养科学学院, 西安 710119;

2. 陕西师范大学食品加工副产物深度开发与高值化利用重点实验室, 西安 710119)

摘要: 农药是制约我国农产品安全的首要因素。新烟碱类农药是继有机磷、氨基甲酸酯和拟除虫菊酯类杀虫剂之后的一类新型农药,是目前世界上使用最广泛的杀虫剂之一。新烟碱类农药可与乙酰胆碱受体相结合,阻断中枢神经正常传导,同时对淋巴细胞产生基因毒性和细胞毒性。长期滥用和违规使用,使得食品尤其是农产品中新烟碱类农药严重超标。2019年,我国农业部发布的GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》明确规定了新烟碱类农药在食品中的最大残留量。为此,新烟碱类农药检测技术的开发对实现新烟碱类农药残留高效监控,保障食品安全意义重大。现有新烟碱类农药检测技术以仪器确证类方法和快速检测方法为主,前者往往依赖于大型仪器如气相色谱仪、高效液相色谱仪、质谱仪等的使用,存在仪器昂贵、操作复杂、预处理烦琐等不足之处,难以满足当下对农药残留实时、快速监测的现实需求。近年来,以光学分析法、电化学分析法、免疫分析法等为主的快速检测技术应运而生,得到了迅猛发展,快速检测技术的应用和推广有望突破传统检测技术瓶颈,实现对新烟碱类农药的高效检测与有力控制。因此本文就近年来新烟碱类农药的快速检测技术的研究进展进行了简要综述。

关键词: 新烟碱类农药; 快速检测; 食品安全

Research on rapid detection technology of neonicotinoids pesticides

CHEN Jing-Lin^{1,2}, ZHANG Yan^{1,2}, ZHANG Yu-Huan^{1,2*}, LI Jian-Ke^{1,2}

(1. College of Food Engineering and Nutritional Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China;

2. University Key Laboratory of Food Processing Byproducts for Advanced Development and High Value Utilization, Xi'an 710119, China)

ABSTRACT: Pesticides critically restrict the safety of agricultural products in China. Neonicotinoid pesticides, as a new kind of pesticides following organophosphorus, carbamates and pyrethroids, are now the most widely used insecticides. Neonicotinoid pesticides can bind to acetylcholine receptors, block the normal conduction of central nervous system, and produce genotoxicity and cytotoxicity to lymphocytes. Illegal use of neonicotinoid pesticides in food, especially in agricultural products, has seriously exceeded the standards set by China. GB 2763—2019 National food safety standard-Maximum residue limits of pesticides in food issued by the Ministry of Agriculture

基金项目: 陕西省技术创新引导计划项目(2021QFY07-05)、国家重点研发计划项目(2019YFD1002400、2019YFD1002403)、中央高校基本科研业务费项目(GK202003086)

Fund: Supported by the Technological Innovation Guidance Plan of Shaanxi Province (2021QFY07-05), the National Key Research and Development Program of China (2019YFD1002400, 2019YFD1002403), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (GK202003086)

*通信作者: 张玉环, 博士, 讲师, 主要研究方向为食品营养与安全。E-mail: yh5zhang@snnu.edu.cn

*Corresponding author: ZHANG Yu-Huan, Ph.D, Lecturer, College of Food Engineering and Nutritional Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China. E-mail: yh5zhang@snnu.edu.cn

of China clearly stipulates the maximum residues of neonicotinoid pesticides in food. Therefore, the development of neonicotinoid pesticide detection technology is of great significance to realize the effective monitoring of neonicotinoid pesticide residues and guarantee food safety. The existing detection technologies for neonicotinoid pesticides are mainly based on instrument confirmation methods and rapid detection methods. The former always relies on the usage of large instruments like gas chromatographs, high performance liquid chromatographs, mass spectrometers, *etc.*, which are expensive, need complex operation and complicated pretreatments, making it is difficult to realize real-time rapid monitoring of pesticide residues. In recent years, rapid detection technologies such as optical analysis, electrochemical analysis, immunoassay, *etc.* have emerged and been developed. The application of rapid detection technology is expected to break through the bottleneck of traditional detection technologies, improve the detection performance and control the pollution of neonicotinoid pesticides effectively. This paper reviewed briefly the research progress of rapid detection technologies of neonicotinoid pesticides in recent years.

KEY WORDS: neonicotinoid pesticides; rapid detection; food safety

0 引言

新烟碱类农药是继有机磷、氨基甲酸酯和拟除虫菊酯类杀虫剂之后的一类新型农药,自 2009 年起,已逐渐成为目前世界上使用最广泛的杀虫剂之一^[1-3]。新烟碱类农药主要用于防治粉虱、飞虱和蚜虫等刺吸式口器害虫,具有杀虫谱广、无交互抗性、药效高、低毒、低残留等优点。然而,新烟碱类农药在防治害虫的同时,也会对传粉类昆虫产生巨大危害^[4-5],并对水生及陆生无脊椎动物具有致死作用^[6-8]。此外,新烟碱类农药可与乙酰胆碱受体相结合,阻断中枢神经正常传导,同时对淋巴细胞产生基因毒性和细胞毒性,新烟碱类农药的大量使用不可避免地会带来农产品及环境污染,对人类健康产生严重威胁。截至 2021 年,我国登记在册的新烟碱类农药一共有 38 种剂型,共 3209 个产品,占我国农药剂型的 62.3%^[9]。批准使用的新烟碱类杀虫剂主要有 10 种,分别是吡虫啉、啉虫脒、噻虫啉、噻虫嗪、噻虫胺、呋虫胺、烯啶虫胺、氯噻啉、啉虫脒和环氧虫脒^[10-13]。这 10 种新烟碱类农药均被用于水稻、小麦等主要农产品的害虫防治,其中吡虫啉、噻虫嗪、啉虫脒、呋虫胺还可被用于室内除虫,对生命体产生间接或直接危害。针对新烟碱类农药存在的上述问题,我国(GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》)及世界各国均对新烟碱类农药的使用量作出了明确限定,如我国规定噻虫嗪、噻虫胺、吡虫啉及啉虫脒在果蔬中的最大残留限量为 0.01~10.00 mg/kg,美国规定果类蔬菜中啉虫脒不超过 0.20 mg/kg,日本对果蔬中烯啶虫胺残留量的限定标准为 0.03~5 mg/kg。新烟碱类农药的有效检测对保障农产品及食品安全和进出口贸易具有重要意义。本文对近年来农产品中新烟碱类农药快速检测技术进行了总结,以期为新烟碱类农药新型检测技术的发展和应

供研究思路 and 方向。

1 新烟碱类农药残留快速检测技术

传统农药残留分析检测主要依赖仪器检测法,如气相色谱法(gas chromatographic, GC)、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)^[14]、气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)^[15]、液相色谱法-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)^[16-17]等,具有检测精确度高、灵敏度强等优点,但样品预处理步骤烦琐,仪器昂贵,需专业技术人员操作,且检测仪器难以实现微型化,无法满足快速或现场检测的需求。近年来,以免疫分析法、光学分析法^[18]和电化学检测法^[19-20]为主的快速检测技术因操作简便、灵敏度高、成本低廉及检测快速等优点得到了广泛关注,为新烟碱类农药的高效检测和农产品安全的有效控制提供了可能。

1.1 免疫分析技术

免疫分析技术是利用抗原/半抗原与抗体间高度专一的特异性结合进行检测的一种手段,多用于定性或半定量分析。该技术特异性强、灵敏度高,在农药残留快速筛查领域发挥着重要作用^[21]。应用最广泛的免疫分析技术有酶联免疫分析^[22]、化学发光免疫分析、荧光免疫分析^[23-24]、免疫芯片、免疫层析技术^[25]等。

1.1.1 酶联免疫法

酶联免疫法(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)是以酶作为标记物的免疫方法,操作便捷、检测快速,适用于大容量样本分析。根据反应原理的不同,可将其分为直接竞争法和间接竞争法,直接竞争法主要对抗原进行标记,目标物与抗原竞争性结合抗体。XU 等^[26]

建立了基于直接竞争酶联免疫吸附的吡虫啉传感器, 同时为了增强检测特异性并满足后期多残留检测的需求, 作者将双抗体引入该传感器, 实现了对吡虫啉残留量的选择性定量检测, 检测浓度范围为 51.03~55.13 $\mu\text{g/L}$, 检出限(limit of detection, LOD)为 0.51 $\mu\text{g/L}$ 。与直接竞争法不同的是, 间接竞争法多以对抗体的标记为主, 易于实现两种抗原的竞争, 往往较直接竞争法具有更高的灵敏度。祖泉^[27]制备了生物素化的抗啉虫脒单克隆抗体, 成功建立了花粉中啉虫脒残留的免疫分析方法, 得到啉虫脒的 LOD 值为 0.17 ng/mL。

ELISA 因其良好的选择特异性, 成为是目前应用最为广泛的新烟碱类农药快速检测技术之一, 然而 ELISA 易受结构类似物、样品基质及有机溶剂的干扰, 检测结果易出现呈假阳性^[28]。

1.1.1.2 化学发光免疫分析

化学发光免疫分析(chemiluminescence immune assay, CLISA)主要通过测定化学发光强度来进行待测物的定量分析, 具有灵敏性高、选择性好、检测速度快、便于实现自动化的优点^[21]。单云等^[29]建立了基于 CdS 纳米晶膜的蔬菜中噻虫啉的电化学发光免疫分析检测方法。该方法以石墨烯作为抗原标记物, 用于捕获噻虫啉、噻虫啉, 石墨烯与 CdS 纳米晶膜上抗体的结合会引起 CdS 发光强度的显著增强。其中, 噻虫啉与抗体的结合保证的检测特异性, 而 CdS 的化学发光信号则显著提高了检测灵敏度, 进而实现了对 0.1~10 pg/mL 浓度范围中噻虫啉的高灵敏检出, 检出限低至 0.1 pg/mL。GUO 等^[30]建立了基于氧化石墨烯(graphene oxide, GO)和上转化纳米粒子^[31](upconversion of nanoparticles, UCNPs)的荧光共振能量转移免疫分析法, 用于快速检测新烟碱类农药—吡虫啉。在近红外光激发下, UCNPs 发射的 542 nm 波长光可被 GO 吸收, 而当吡虫啉的抗原和抗体与 GO 竞争性结合后, UCNPs 发射的荧光信号不会被吸收, 检测体系荧光强度增强。该方法对吡虫啉的线性响应浓度范围为 0.08~50 $\mu\text{g/kg}$, 远低于国家限量标准。

化学发光免疫分析利用免疫技术中抗原抗体的特异性识别实现检测的高选择性, 借助光学元件的光学信号实现对目标物质的灵敏检出, 因此易于实现对新烟碱类农药的高效检测。但化学发光免疫分析的成本较高, 所涉及的发光剂的制备、免疫芯片的集成、抗原抗体的筛选等都需要大量的人力物力。

1.1.1.3 荧光免疫分析

荧光免疫分析(fluorescence immunoassay, FLA)通常以荧光色素标记抗体或抗原, 利用其与抗原或抗体结合后的特异性荧光反应来进行目标物的识别与检测。主要包括荧光猝灭免疫技术、荧光偏振免疫技术、时间分辨荧光免疫技术和底物标记荧光免疫技术等^[32-33]。如 ZHAO 等^[34]

创新了一种新型的猝灭体(q-体)免疫分析试剂, 构建了一种吡虫啉的荧光猝灭免疫检测技术, 可实现对吡虫啉的选择性高灵敏检测, 检出限低至 10 ng/mL。马明^[35]通过将氯噻啉半抗原和荧光素偶联合制备了氯噻啉荧光标记示踪物, 建立了氯噻啉的荧光偏振免疫分析方法, 检测响应时间约为 11 min, LOD 值为 0.57 ng/mL, 该方法操作步骤简单、相应信号稳定, 能够满足农产品和食品中氯噻啉残留的快速检测。此外, 时间分辨荧光免疫技术可在一定程度上避免非特异荧光的干扰, 准确性和灵敏度较其他荧光免疫法更高。DU 等^[36]从噬菌体肽库中分离出两个与吡虫啉单克隆抗体竞争结合的噬菌体携带肽段, 并利用其替代化学合成的抗原, 建立了检测吡虫啉的时间分辨荧光免疫法, 经系统优化后, 不同时间分辨荧光免疫法的半抑制浓度(half maximal inhibitory concentration, IC₅₀)为 0.067、0.085 和 0.056 ng/mL, 其灵敏度是以往免疫测定的 4 倍以上, 且样品回收率较高。

荧光免疫分析方法操作简便、灵敏度高, 此外, 结合手持式荧光仪有望实现便携式快速检测, 在新烟碱类农药实时原位检测领域展现出巨大的应用潜力。然而, 常用荧光剂毒性较大, 成本较高, 且由于非特异性染色问题尚未完全解决, 结果判定的客观性不足, 技术程序亦较为复杂^[36]。

1.1.1.4 免疫芯片

免疫芯片是一种基于抗原-抗体特异性结合反应的蛋白芯片, 该芯片将微量抗原或抗体以点阵式排列于电子芯片, 利用特异性免疫反应捕获待测样品中的靶分子并进行定性检测。其主要优点在于能对多组分进行同时分析, 样品用量少, 且设备便携、操作灵活。赵颖等^[37]以醛基修饰的载玻片为固相载体, 构建了以胶体金为标记材料, 以抗农药单克隆抗体为识别元件, 以农药竞争抗原为包被抗原的免疫芯片, 可实现同时对三唑磷、毒死蜱、多菌灵、噻虫啉、涕灭威、克百威、甲氰菊酯、吡虫啉、异菌脲和百菌清 10 种农药的免疫检出。检出限为 1.49~15.72 $\mu\text{g/L}$, 可满足相应作物中的农药最大残留限量检测要求, 该方法对实际样品检测的加标回收率为 82.1%~120.8%。

免疫芯片具有集成化的优点, 适用于对新烟碱类农药的高通量、多残留检测。但是免疫芯片的检出限和特异性仍有待提高, 且芯片价格较昂贵, 限制了其推广应用。

1.1.1.5 免疫层析技术

免疫层析(immuno-chromatography assay, IC)技术是将免疫技术与层析技术相结合的一种快速检测技术, 具有成本低、操作简单、便携等特点。华修德等^[38]利用氨基功能化上转换荧光纳米材料(UCNPs)与氯噻啉单克隆抗体的偶联作用, 建立了一种简单、灵敏的氯噻啉上转换荧光免疫层析方法。该方法根据 544 nm 处波长的荧光强度构建了氯噻啉浓度与荧光强度的线性方程, 可获得

26.30~363.08 ng/mL 的检测线性范围, 以及 26.30 ng/mL 的检出限, 虽然检测范围较窄但该方法适用于对痕量氯喹的准确测定。陈美莲等^[39]采用胶体金免疫层析技术, 对蔬菜中多菌灵、吡虫啉和啶虫脒的残留量进行了检测, 其检出限分别为 0.5、0.5 和 0.2 mg/kg。SHU 等^[40]利用杂交技术制备了一种能同时识别甲基对硫磷和吡虫啉的双功能抗体, 建立了一种基于时间分辨化学发光策略的多路免疫层析试纸条, 用于农药残留的定量检测。其检测响应时间为 22 min, 线性范围为 0.1~250 ng/mL, 检出限为 0.058 ng/mL。该方法将时间分辨化学发光技术与免疫层析相结合, 极大降低了检出限, 同时也为利用单一抗体进行农药残留的多重筛选提供了一种新思路和技术借鉴。目前已发明出一种基于手机的免疫层析试纸条定量检测技术, 可借助智能手机的色度识别实现对新烟碱类农药的快速现场检测。YANG 等^[41]利用智能手机对免疫荧光信号的色度识别, 成功实现了对土壤化学屏障中的吡虫啉的半定量检测, LOD 值为 3.17 ng/mL。免疫层析技术多以荧光、胶体金显色或化学发光等为信号输出方式, 但其检测信号易受样品基质干扰, 检测步骤也较为烦琐。

结合上述分析, 免疫检测技术以抗体、抗原、酶等为免疫识别元件, 特异性较强, 灵敏度较高。但抗体、抗原、酶等的筛选往往涉及动物实验, 步骤烦琐、成本较高; 此外, 上述免疫元件多由蛋白质、DNA 等生物分子组成, 易受温度、pH 等环境因素的影响, 抗干扰能力较差, 稳定性较低^[42]。

1.2 光学分析法

光学分析方法是一类基于物质对特定波长光具有吸收作用或激发后发射特定波长光的性能所构建的检测方法。光学分析方法操作简单、速度快、成本低、灵敏度高, 是最常用的新烟碱类农药快速检测方法之一。目前应光学分析方法主要可分为紫外-可见分光光度法和荧光分析法。

1.2.1 紫外-可见分光光度法

紫外-可见分光光度法是利用物质在 190~800 nm 波长范围的吸光度进行定量测定的方法。该方法分析速度快、检测范围广泛, 可实现分析过程的自动化, 且分析过程不涉及有机溶剂的使用, 对环境污染较小。樊静等^[43]利用紫外-可见分光光度法分别对吡虫啉和啶虫脒进行了定量测定, 二者的最大紫外吸收分别在 270 和 245 nm 处, 所得吡虫啉和啶虫脒的检测浓度范围分别为 0.05~2.5 mg/L 和 0.05~2.2 mg/L, 检出限分别为 0.025 mg/L 和 0.032 mg/L。

与免疫分析技术相比, 紫外可见分光光度法更为简便、快捷, 但对复杂基质检测的准确性较低, 选择性较差, 尤其是对紫外吸收波长相近的物质进行检测时, 无法实现分别检出。因此, 识别元件如适配子、抗原、抗体等常被应用于该方法以提高检测特异性。

1.2.2 荧光分析法

荧光分析法是根据物质受到紫外光激发后发射的荧

光进行定性和定量检测的方法, 与其他检测方法相比, 荧光分析法选择性强、操作简便快捷。王玉田等^[44]根据农药残留受紫外光激发能够发出荧光的机制, 以电荷耦合器 (charge-coupled device, CCD) 作为荧光检测元件, 构建了可对吡虫啉进行快速荧光分析的荧光光纤测量系统。利用微弱信号处理电路对 CCD 的输出信号进行处理, 结合双采样技术有效抑制输出噪音的干扰, 从而可以实现对吡虫啉快速测定, 所得检测浓度范围为 7.6~152.7 nmol/L, 线性相关系数为 0.995。然而对于吡虫啉含量较低的样品而言, 该技术的检出限仍有待提升。ABNOUS 等^[45]建立一种基于荧光适配体的新烟碱类农药超灵敏检测平台, 该方法以啶虫脒适配子捕获啶虫脒, 以纳米金颗粒为荧光淬灭剂。当啶虫脒存在时, 适配子与啶虫脒结合, 带有荧光素的适配子互补链发出强烈荧光信号。当啶虫脒不存在时, 荧光信号被淬灭。由此可实现对啶虫脒 5~50 nmol/L 的检测, 检出限低至 2.8 nmol/L, 在对实际样品的测定中得到了 95.4%~94.4% 的加标回收率。荧光检测技术灵敏度高、使用范围广、响应时间短, 是发展最为迅速的新烟碱类农药检测技术之一。

荧光分析技术与紫外光分光光度法相似, 测量结果易受外界温度或内部杂质等的干扰, 检测特异性较低、准确度较差。将适配子、酶、抗体/抗原等识别元件与荧光分析技术相结合, 构建稳定、准确的新烟碱农药检测技术将是未来食品及农产品安全快速检测领域的主要发展方向。

1.3 电化学检测法

电化学检测法是现今发展最快速的食品安全检测技术之一, 主要是利用物质的电化学性质或在电极界面上的电化学行为来进行目标物的快速检定, 具有检测成本低廉、操作简单、选择性好、便于实现对液态样品的实时原位检测等诸多优点^[42]。根据识别元件的差异, 电化学传感器主要可分为分子印迹电化学传感器^[46]、纳米材料电化学传感器^[47]和免疫电化学传感器^[48]。如 KONG 等^[49]分别构建了以聚邻苯二胺、聚乙烯吡咯烷酮为功能单体的吡虫啉分子印迹聚合物, 构建了高选择性的吡虫啉分子印迹电化学传感器, 并分别实现了对梨和苹果中吡虫啉含量的测定。分子印迹材料多为高分子聚合物, 虽然具有良好的稳定性, 但导电性和催化活性较低, 检出限和灵敏度有待提升。此外, 可供选择使用的功能单体有限, 极大限制了分子印迹聚合物电化学传感器的发展与应用。近年来, 纳米材料如石墨烯、碳纳米纤维、金纳米粒子等以其良好的稳定性、导电性和催化活性, 在电化学快速检测中得以广泛应用。张敏^[50]利用静电作用将壳寡糖与石墨烯相连接, 构建了壳寡糖-石墨烯新烟碱农药电化学传感器, 利用石墨烯的良好导电性和催化性能成功测定了谷物样品中的吡虫啉含量, 其检出限为 0.51 $\mu\text{mol/L}$ 。URBANOVÁ 等^[51]利用

石墨烯氧化物修饰电极, 构建了高效的可对噻虫嗪和吡虫啉同时检测的电化学传感器, 实现了对种子中 2 种农药残留的快速检测。对噻虫嗪和吡虫啉的 LOD 值分别为 8.3 $\mu\text{mol/L}$ 和 7.9 $\mu\text{mol/L}$ 。GANESAMURTHI 等^[52]提出了一种基于水热法合成氮化碳负载氧化钴($\text{Co}_3\text{O}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$)的纳米复合材料, 该材料对噻虫嗪表现出优异的电催化检测性能, 检测限为 4.9 nmol/L, 检测浓度范围为 0.01~420 $\mu\text{mol/L}$, 为马铃薯和糙米等实际样品中电化学检测噻虫嗪提供了一种很有前景的方法。此外, BABAZADEH 等^[53]根据在石墨烯量子点存在时, Au^{3+} 与吡虫啉的咪唑基团发生反应被氧化为 Au^0 , 使金纳米粒子的颜色发生改变, 同时引起了局部表面等离子体共振峰的偏移的原理, 建立石墨烯量子点/Au(III)吡虫啉化学传感器, 检测了黄瓜中的吡虫啉。该传感器对吡虫啉的线性范围为 0.01~1 mg/kg, 检出限为 0.007 mg/kg。基于纳米材料的新烟碱类农药电化学传感器多依赖于纳米材料对新烟碱类农药的催化活性及电子传输性能, 来实现对目标分子的快速响应与高灵敏检测。由于纳米材料, 尤其是无机纳米材料的稳定性、高催化活性和选择性, 纳米材料电化学传感器在新烟碱类农药检测中往往表现出优于其他检测技术的稳定性和灵敏度。

但是电化学传感器仍难以实现对非导电性样品的准确测定, 开发新型电极材料与电极形式, 提高电化学检测的稳定性和抗干扰能力是实现新烟碱类农药快速原位检测的有效途径。

2 结束语

新烟碱类农药的长期滥用和违规使用, 使得农产品中新烟碱类农药严重超标。与常规色谱检测技术相比, 快速检测技术操作简便、快捷、成本低, 便于实现对新烟碱类农药的高效检测。常用的新烟碱类农药快速检测方法有免疫分析法、光学分析法和电化学检测法。酶联免疫法具有较高的特异性, 可满足多种新烟碱类农药残留监测的需要, 但易受环境因素的影响, 抗干扰能力较低, 稳定性较差, 且成本较高, 新型纳米模拟酶的开发或将解决生物酶材料的固有缺陷, 提高稳定性, 降低成本, 在新烟碱类农药的酶联免疫检测中发挥重要作用; 光学分析法成本低、操作简单、灵敏度高, 然而其检测特异性较低、准确度较差, 将识别元件引入光学分析法提高检测准确性将成为未来该检测技术发展的主要方向; 电化学检测法相对于其他检测技术而言, 响应更快、灵敏度更高、可集成度更高, 现已逐渐成为农药残留现场检测中最具有发展潜力的手段之一, 但仍难以实现对非导电性样品的准确测定, 且实际样品原位检测中易受基质干扰, 选择性较低。在实际样品检测中, 应根据目标检测物的种类、理化特点及测试需求等筛选合适的检测手段, 或采取不同检测技术的组合

来实现高精度测定。此外, 发展更为完善的新烟碱类农药检测技术并加以推广应用将成为未来新烟碱类农药的主要发展方向。

参考文献

- [1] DENG FC, SUN JT, DOU RN, *et al.* Contamination of pyrethroids in agricultural soils from the Yangtze river delta, China [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 731: 139181.
- [2] CHEN HY, HU O, FAN Y, *et al.* Fluorescence paper-based sensor for visual detection of carbamate pesticides in food based on CdTe quantum dot and nano ZnTPyP [J]. *Food Chem*, 2020, 327: 127075.
- [3] DYK J, PLETSCHE BJC. Review on the use of enzymes for the detection of organochlorine, organophosphate and carbamate pesticides in the environment [J]. *Chemosphere*, 2011, 82(3): 291–307.
- [4] LONGING SD, EM P, JEWETT CT, *et al.* Exposure of foraging bees (hymenoptera) to neonicotinoids in the U.S. southern high plains [J]. *Environ Entomol*, 2020, (2): 2.
- [5] BISHOP CA, WOUNDNE HMB, MAISONNEUVE F, *et al.* Determination of neonicotinoids and butenolide residues in avian and insect pollinators and their ambient environment in western Canada (2017, 2018) [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 737: 139386.
- [6] SGOLASTRA F, MEDRZYCKI P, BORTOLOTTI L, *et al.* Bees and pesticide regulation: Lessons from the neonicotinoid experience [J]. *Biol Conserv*, 2019, 241: 108356.
- [7] CHEN ZI, DONG F, REN X, *et al.* Enantioselective fate of dinotefuran from tomato cultivation to home canning for refining dietary exposure [J]. *J Hazard Mater*, 2021, 405: 124254.
- [8] WANG X, GOULSON D, CHEN L, *et al.* Occurrence of neonicotinoids in Chinese apiculture and a corresponding risk exposure assessment [J]. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 5021–5030.
- [9] 罗雪婷, 吴迪, 尹硕. 新烟碱类农药发展概述[J]. *农药市场信息*, 2020, 15: 26–27.
- [10] LUO XT, WU D, YIN S. Overview of development of neonicotinoid pesticides [J]. *Pesti Market Inform*, 2020, (15): 26–27.
- [10] DAI ZL, YANG WL, FAN ZX, *et al.* Actinomycetes *Rhodococcus ruber* CGMCC 17550 degrades neonicotinoid insecticide nitenpyram via a novel hydroxylation pathway and remediates nitenpyram in surface water [J]. *Chemosphere*, 2021, 270: 128670.
- [11] LIU YJ, QIAI NH, DIAO QD, *et al.* Thiacloprid exposure perturbs the gut microbiota and reduces the survival status in honeybees [J]. *J Hazard Mater*, 2019, 389: 121818.
- [12] ZHU LZ, QI SZ, XUE XY, *et al.* Nitenpyram disturbs gut microbiota and influences metabolic homeostasis and immunity in honey bee (*Apis mellifera* L.) [J]. *Environ Pollut*, 2019, 258: 113671.
- [13] YU B, CHEN ZY, LU XX, *et al.* Effects on soil microbial community after exposure to neonicotinoid insecticides thiamethoxam and dinotefuran [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 725: 138328.
- [14] HUI D, WANG RY, WEI L, *et al.* A spherical metal-organic coordination polymer for the microextraction of neonicotinoid insecticides prior to their determination by HPLC [J]. *Microchim Acta*, 2019, 186(2): 1–8.
- [15] GAWEL M, KILJANEK T, NIEWIADOWSKA A, *et al.* Determination of neonicotinoids and 199 other pesticide residues in honey by liquid and gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem*,

- 2019, 282: 36–47.
- [16] LI XT, CHEN JH, HE XP, *et al.* Simultaneous determination of neonicotinoids and fipronil and its metabolites in environmental water from coastal bay using disk-based solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chemosphere*, 2019, 234: 224–231.
- [17] MA LF, WANG YF, LI HP, *et al.* Development of QuEChERS-DLLME method for determination of neonicotinoid pesticide residues in grains by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2020, 331: 127190.
- [18] CHRISTINA E, FLORIAN D, IRENE S, *et al.* Optical analysis of the behavior of sealants under mechanical, thermal and chemical stress [J]. *Sci Rep*, 2021, 11(1): 7655.
- [19] LEI XL, DENG ZY, ZENG YB, *et al.* A novel composite of conductive metal organic framework and molecularly imprinted poly (ionic liquid) for highly sensitive electrochemical detection of bisphenol A [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2021, 339: 129885.
- [20] URMILA C, GAURAV B, KANNU, *et al.* Microwave-assisted assembly of Ag₂O-ZnO composite nanocones for electrochemical detection of 4-Nitrophenol and assessment of their photocatalytic activity towards degradation of 4-Nitrophenol and methylene blue dye [J]. *J Hazard Mater*, 2021, 416: 125771.
- [21] 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 ZG, LUO JY, FU YW, *et al.* Research progress on immunoassay in pesticide residue analysis and its application prospect in Chinese herbal medicine [J]. *J Inst Anal*, 2021, 40(1): 149–158.
- [22] DSY O, SJD M, FA L, *et al.* Comparison of diagnostic accuracies of rapid serological tests and ELISA to molecular diagnostics in patients with suspected coronavirus disease 2019 presenting to the hospital [J]. *Clin Microbiol Infect*, 2020, 26(8): 1094.
- [23] SHI YH, SUN YH, QU XW, *et al.* Preparation of species-specific monoclonal antibody and development of fluorescence immunoassay based on fluorescence resonance energy transfer of carbon dots for accurate and sensitive detection of *alicyclobacillus acidoterrestris* in apple juice [J]. *Food Chem*, 2021, 347: 129069.
- [24] LIU ZJ, WANG XY, REN XX, *et al.* Novel fluorescence immunoassay for the detection of zearalenone using HRP-mediated fluorescence quenching of gold-silver bimetallic nanostructures [J]. *Food Chem*, 2021, 355: 129633.
- [25] YAO JJ, WANG XZ, GUO LL, *et al.* Lateral flow immunoassay for the simultaneous detection of fipronil and its metabolites in food samples [J]. *Food Chem*, 2021, 356: 129710.
- [26] XU Y, TANG X, LI H, *et al.* Rapid detection of four organophosphorous and neonicotinoid toxicants using Bi-enzyme tracer competitive enzyme-linked immunosorbent assay [J]. *Food Anal Method*, 2014, 7(6): 1186–1194.
- [27] 祖泉. 抗噻虫嗪单克隆抗体的筛选及噻虫嗪残留免疫分析方法的建立 [D]. 合肥: 安徽农业大学, 2019.
- ZU Q. Screening of anti-thiamethoxam monoclonal antibody and development of immunoassay for the detection of acetamiprid [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2019.
- [28] 单利楠, 豆小文, 刘好, 等. 黄曲霉毒素 B₁ 免疫快速检测技术研究进展及其在中药中的应用 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2019, 25(8): 194–209.
- SHAN LN, DOU XW, LIU H, *et al.* Research progress of aflatoxin B₁ immunorapid detection technology and its application in traditional Chinese medicine [J]. *Chin J Exp Tradit Med Form*, 2019, 25(8): 194–209.
- [29] 单云, 张红琳, 彭智敏. 电化学发光免疫分析方法检测蔬菜中噻虫啉的含量 [J]. *南京晓庄学院学报*, 2014, 30(6): 1–5.
- SHAN Y, ZHANG HL, PENG ZM. The content of thiacloprid in vegetables was determined by electrochemiluminescence immunoassay [J]. *J Nanjing Xiaozhuang Univ*, 2014, 30(6): 1–5.
- [30] GUO Y, ZOU R, SI F, *et al.* A sensitive immunoassay based on fluorescence resonance energy transfer from up-converting nanoparticles and graphene oxide for one-step detection of imidacloprid [J]. *Food Chem*, 2020, 335: 127609.
- [31] ZHAO XD, WANG Y, LI JZ, *et al.* A fluorescence aptasensor for the sensitive detection of T-2 toxin based on FRET by adjusting the surface electric potentials of UCNPs and MIL-101 [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2021, 1160: 338450.
- [32] 赵晨, 张亮, 倪原. 荧光偏振技术在生命科学中的研究进展 [J]. *现代生物医学进展*, 2010, 10(16): 3154–3156.
- ZHAO C, ZHANG L, NI Y. Development of fluorescence polarization in life sciences [J]. *Prog Mod Biomed*, 2010, 10(16): 3154–3156.
- [33] BIAO H, JIAN W, HAO C, *et al.* Establishment and application of a dual-labeling time-resolved fluorescence immunoassay method for simultaneous detection of the troponin I-C complex and full-size-troponin I [J]. *Front Cardiovasc Med*, 2021, 7: 596051.
- [34] ZHAO S, DONG J, JEONG HJ, *et al.* Rapid detection of the neonicotinoid insecticide imidacloprid using a quencher assay [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2018, 410: 4219–4226.
- [35] 马明. 氯噻啉免疫分析方法研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2016.
- MA M. Research on immunoassay of chlorothiazoline [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2016.
- [36] DU M, YANG Q, LIU W, *et al.* Development of immunoassays with high sensitivity for detecting imidacloprid in environment and agro-products using phage-borne peptides [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 723: 137909.
- [37] 赵颖, 王双节, 柳颖, 等. 毒死蜱等 10 种农药多残留快速检测芯片研究 [J]. *分析化学*, 2019, 47(11): 1759–1766.
- ZHAO Y, WANG SJ, LIU Y, *et al.* Study on microarray for rapid detection of multiple residues of 10 pesticides such as chlorpyrifos [J]. *Anal Chem*, 2019, 47(11): 1759–1766.
- [38] 华修德, 尤红杰, 杨家川, 等. 基于上转换荧光标记的氯噻啉免疫层析方法研究 [J]. *分析化学*, 2018, 46(3): 413–421.
- HUA XD, YOU HJ, YANG JC, *et al.* Study on immunochromatography of chlorothiazoline based on up-conversion fluorescence labeling [J]. *Anal Chem*, 2018, 46(3): 413–421.
- [39] 陈美莲, 章慧, 丰东升, 等. 胶体金法快速检测蔬菜中多菌灵、吡虫啉和啶虫脒的应用研究 [J]. *安徽农业科学*, 2020, 48(22): 193–197.
- CHEN ML, ZHANG H, FENG DS, *et al.* Application of colloidal gold method for rapid determination of carbendazim imidacloprid and acetamiprid in vegetables [J]. *Anhui Agric Sci*, 2020, 48(22): 193–197.
- [40] SHU Q, WANG LM, OUYANG H, *et al.* Multiplexed immunochromatographic test strip for time-resolved chemiluminescent detection of pesticide residues using a bifunctional antibody [J]. *Biosens Bioelectron*, 2017, 87: 908–914.

- [41] YANG JC, QIAN AY, DENG JQ, *et al.* Development of immunochromatographic assays for the detection of imidacloprid in soil chemical barrier [J]. *Sci Pollut Res*, 2018, 25: 26617–26624.
- [42] 张玉环, 雷亚楠, 鲁皓, 等. 食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的检测技术研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(1): 202–209.
ZHANG YH, LEI YN, LU H, *et al.* Research progress on the detection of phthalic acid ester plasticizers in food [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(1): 202–209.
- [43] 樊静, 邵小静, 魏娅方, 等. 吡虫啉和啮虫脒的离子液体双水相萃取顺序注射光度分析研究[J]. *分析化学*, 2008, (10): 108–111.
FAN J, SHAO XJ, WEI YF, *et al.* Spectrophotometric analysis of imidacloprid and acetamiprid by sequential injection with aqueous two-phase extraction in ionic liquid [J]. *Anal Chem*, 2008, (10): 108–111.
- [44] 王玉田, 张立梅. 残留农药的光学检测技术和去噪处理[J]. *计量学报*, 2009, 30: 571–574.
WANG YT, ZHANG LM. Optical examination technique for rudimental pesticide and noise elimination processing [J]. *Acta Metrol Sin*, 2009, 30: 571–574.
- [45] ABNOUS K, DANESH NM, RAMEZANI M, *et al.* Aptamer based fluorometric acetamiprid assay using three kinds of nanoparticles for powerful signal amplification [J]. *Microchim Acta*, 2017, 184: 81–90.
- [46] LIANG AA, HOU BH, TANG CS, *et al.* An advanced molecularly imprinted electrochemical sensor for the highly sensitive and selective detection and determination of human IgG [J]. *Bioelectrochemistry*, 2021, 137: 107671.
- [47] 黄翠萍, 黎杉珊, 陆杜鹃, 等. 用于抗生素检测的纳米材料基电化学传感器研究进展[J]. *化学通报*, 2021, 84(2): 139–148.
HUANG CP, LI BS, LU DJ, *et al.* Progress in nanomaterial-based electrochemical sensors for antibiotic detection [J]. *Chemistry*, 2021, 84(2): 139–148.
- [48] XSA B, DW B, MKB C. Development of an immuno-electrochemical glass carbon electrode sensor based on graphene oxide/gold nanocomposite and antibody for the detection of patulin [J]. *Food Chem*, 2020, 342: 128257.
- [49] KONG L, JIANG X, ZENG Y, *et al.* Molecularly imprinted sensor based on electropolymerized poly (o-phenylenediamine) membranes at reduced graphene oxide modified electrode for imidacloprid determination [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2013, 185: 424–431.
- [50] 张敏. 功能化石墨烯电化学传感器检测烟碱类农药的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
ZHANG M. Research on novel electrochemical sensors for neonicotinoid detection based on functionalized graphene [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [51] URBANOVÁ V, BAKANDRITSOS A, JAKUBEC P, *et al.* A facile graphene oxide based sensor for electrochemical detection of neonicotinoids [J]. *Biosens Bioelectron*, 2016, 89: 532–537.
- [52] GANESAMURTHI J, KEERTHI M, CHEN SM, *et al.* Electrochemical detection of thiamethoxam in food samples based on Co₃O₄ Nanoparticle@Graphitic carbon nitride composite [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2019, 189: 110035.
- [53] BABAZADEH S, MOGHADDAM A, KESHIPOUR S, *et al.* Colorimetric sensing of imidacloprid in cucumber fruits using a graphene quantum dot/Au (III) chemosensor [J]. *Sci Rep*, 2020, 10: 14327.

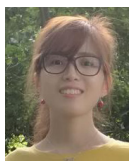
(责任编辑: 于梦娇 张晓寒)

作者简介



陈靖琳, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: zyszbdjy@snnu.edu.cn



张玉环, 博士, 讲师, 主要研究方向为食品营养与安全。

E-mail: yh5zhang@snnu.edu.cn