

食品和水质中草甘膦检测方法的研究进展

刘晓玉¹, 肖珊珊², 李军², 曹际娟^{2*}, 李赫³

(1. 大连工业大学, 大连 116034; 2. 辽宁出入境检验检疫局, 大连 116001; 3. 青岛出入境检验检疫局, 青岛 266001)

摘要: 随着世界各国草甘膦需求量和用量的不断增多, 人们对于草甘膦的潜在威胁更加关注, 对草甘膦的检测技术研究更加重视。本文对近年来食品和水质中除草剂草甘膦的检测方法及研究进展进行综述, 包括: 化学分析法、化学发光法、分光光度法、毛细管电泳法、气相色谱法、气相色谱-质谱联用法和液相色谱、液相色谱-质谱联用法等方法, 探讨了这些方法在食品和水质中检测草甘膦的应用和优缺点, 为国内外学者建立食品和水质中快速检测草甘膦的新方法研究提供依据, 并对食品和水质中草甘膦及其代谢物残留量新限量标准的制定提供参考。

关键词: 食品; 水质; 草甘膦; 检测方法; 研究进展

Progress on glyphosate detection in food and water quality

LIU Xiao-Yu¹, XIAO Shan-Shan², LI Jun², CAO Ji-Juan^{2*}, LI He³

(1. Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China;

2. Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dalian 116001, China

3. Qingdao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266001, China)

ABSTRACT: With the increasing use of glyphosate in the world, the potential threat from glyphosate and the research on glyphosate detection technology were paid more attention. The development of detection methods and research of the herbicide glyphosate in food and water quality in recent years were reviewed, including chemical analysis, chemical luminescence method, spectrophotometric method, capillary electrophoresis, gas phase chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, liquid chromatography and liquid chromatography-mass spectrometry. The advantages and disadvantages of these methods in determining glyphosate in food and water were detected, which provided the basis and reference to the establishment of new detection methods of glyphosate and provided reference to the establishment of new limited standards of metabolite residue amount of glyphosate in food and water for domestic and foreign scholars.

KEY WORDS: food; water quality; glyphosate; detection method; research progress

1 引言

草甘膦是美国孟山都公司于20世纪70年代研制的一种广谱灭生性水溶性除草剂, 商品名为农达, 国内曾用名镇

草宁、膦甘酸, 英文名称为 glyphosate, 化学名称为 N-膦羧甲基甘氨酸, 属于氨基甲撑膦酸类含有羧基的化合物。草甘膦是产量最高的除草剂^[1], 自1971年研制成功以来^[2], 全球需求量与日俱增, 近年来需求量更是以每年5%的速

基金项目: 辽宁省自然科学基金项目(2013020193)

Fund: Supported by the Project of Natural Science Foundation of Liaoning Province (2013020193)

*通讯作者: 曹际娟, 研究员, 主要从事食品安全检测的研究。E-mail: cjj0909@163.com

*Corresponding author: CAO Ji-Juan, Researcher, Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No. 60, Changjiang East Road, Dalian 116001, China. E-mail: cjj0909@163.com

度递增^[1]。由于草甘膦理化性质稳定,具有内吸传导性、高效低毒、低残留等优点,因此是目前国内外使用最广泛、无选择性和除草活性最强的有机磷除草剂。草甘膦能有效抑制多种一年生或多年生杂草^[3],能控制杂草中危害性最大的76种^[4]。

草甘膦及其主要代谢产物氨基磷酸(AMPA)对植物生长的影响极小,短期内对人类和其他哺乳动物的发育、繁殖和内分泌系统不会产生明显的负面影响。草甘膦长期单一地大量使用,不仅影响土壤微生物^[5],加大大豆根部病害几率^[6],还会对环境造成影响。草甘膦在环境和生物体内不断富集,通过食品和饮用水进入人体内,对人体造成危害^[7,8]。绿色和平组织最新分析报告提到:广泛使用除草剂草甘膦是不安全的,对生殖健康、癌症和神经系统都有影响。因此对于草甘膦的检测变得尤为重要,特别是植物性产品和饮用水中草甘膦残留的检测技术越来越受到人们的重视。

食品和水质中草甘膦的检测最常用的是液相色谱法和液相-质谱联用法,另外气相色谱、气相质谱联用、毛细管电泳法等也是食品和水质中草甘膦常用的检测方法,本文主要介绍草甘膦检测方法的现状及发展,旨在为我国食品和水质中草甘膦检测和检测技术发展提供一定的参考。

2 化学分析法

化学分析法是依赖于特定的化学反应及其计量关系来对物质进行分析的方法,主要包括重量分析法和滴定分析法,以及试样的处理和一些分离、富集、掩蔽等化学手段。化学分析法作为常规的分析方法,发挥着重要作用。其中滴定分析法操作简便快速,具有很大的使用价值,但是灵敏度低、检测范围小。目前在检测草甘膦方面比较实用的方法,一种是由李本盈^[9]建立的硝酸铅、硝酸镍等与草甘膦形成络合物的电位滴定分析法;另一种由周洁薇^[10,11]以溴百里酚蓝酸碱指示剂来快速测定草甘膦的分析方法,在此基础上改进并建立以硝酸铅为标准、硝化钾为指示剂的两步滴定法。还有范淑霞^[12]以亚硝酸钠为标准溶液,用碘化钾淀粉试纸测试终点,测出样品中草甘膦含量的亚硝化滴定法。化学分析法分析草甘膦准确度与灵敏度相对较低,不太适合草甘膦残留及痕量分析。

3 化学发光分析法

化学发光现象是一种常见的自然现象,利用化学发光测定化学发光反应物、催化剂、增敏剂、抑制剂、偶合反应中的反应物、催化剂、增敏剂的方法叫做化学发光法。化学发光分析法具有极高灵敏度、较好的选择性,并且仪器装置比较简单,分析速度快,因此,在痕量分析、环境科学、生命及临床医学上得到广泛的应用。范顺利等^[13]根据草甘膦在酸性介质中与过量 NO_2^- 反应生成稳定的 N-亚硝

胺,而剩余的 NO_2^- 快速氧化亚铁氰化钾为铁氰化钾,与鲁米诺铁氰化钾化学发光反应相耦合的原理,建立反相流动注射化学发光法测定草甘膦的新方法。该方法的线性范围为 0.10~5.00 mg/L,检出限为 0.05 mg/L。Adcock 等^[14]探究了草甘膦样品是否有分离的必要性,并建立实用的检测草甘膦化学发光法。

4 分光光度法

用于草甘膦检测的分光光度法主要包括紫外分光光度法、褪色分光光度法。这种方法操作简便、分析快速,但易受其他离子的干扰,尤其是与最大吸收波长相近的物质。

草甘膦在酸性介质中与亚硝酸钠作用生成草甘膦亚硝基衍生物,该化合物在 243 nm 波长处有最大吸收峰^[15],根据所生成衍生物在一定浓度范围内的吸光度与其含量的线性关系,可以准确检测草甘膦含量。汪海萍等^[16]探讨了亚硝基衍生化紫外分光光度法测定废水中草甘膦的适用性,考察了硫酸加入体积对亚硝化反应的影响,提出应根据样品碱度调整硫酸用量,检出限为 0.069 mg/L,检测上限为 50.0 mg/L。李国鹏等^[17]在甘氨酸存在下用紫外分光光度法测定废水体系中草甘膦质量分数为 1.10%。

董文庚等^[18]利用草甘膦与微量过量的溴反应,剩余的溴能使罗丹明 B 褪色,而罗丹明 B 最大吸收波长是 554 nm,在该波长下,体系内没有干扰组分吸收,从而使得吸光度与草甘膦呈现良好的线性关系。在 pH=5.6 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液中对草甘膦生产废水中草甘膦的进行测定的,得出结论:当加入溴的浓度分别为 1.44×10^{-5} mol/L 和 2.72×10^{-5} mol/L 时,测定范围分别为 0~0.5 mg/L 和 0.4~0.9 mg/L。

5 酶联免疫分析法

酶联免疫吸附测定(ELISA)是以免疫学反应为基础,将抗原、抗体的特异性反应与酶对底物的高效催化作用结合起来的一种敏感性很高的新型免疫检测技术。因其高度准确性、特异性、稳定性和适用范围广、检测速度快以及费用低等优点,在疾病诊断和控制、食品卫生、环境保护中广泛使用。

Byer 等^[19]用 ELISA 方法对地表水中的草甘膦浓度进行有效的评估,并且发现采用 ELISA 方法与传统方法相结合,是提高水质监测的一种有效方法。Selvi 等^[20]建立了一种以禽流感抗体,确认草甘膦作为捕捉试剂和草甘膦-碱性磷酸酶偶联物作为酶标记的简单竞争性免疫测定食品中草甘膦的含量检测方法,得到了较高的精确度和较低的检测限。潘熙萍等^[21]通过碳化二亚胺法将草甘膦分别与卵清蛋白和牛血清白蛋白偶联制备免疫原和包被原,合成的免疫原作用新西兰大白兔制备出草甘膦多克隆抗体,建立了草甘膦间接竞争 ELISA 检测方法。结果表明:这种方法可有效地应用于玉米粉和小麦粉中草甘膦的残留检测。Mörtl

等^[22]通过免疫法测定匈牙利水样中草甘膦的含量, 得到的检测限范围为 0.05~0.12 ng/mL。

6 气相色谱法和气相色谱-质谱法

6.1 气相色谱法

气相色谱法是以气体为流动相的色谱分析法, 利用混合物中各组分在两相中的分配系数或吸附系数的不同而进行分离, 可对气体物质或者在一定温度下能转化成气体的物质进行监测分析。气相色谱具有选择性高、灵敏度高、分离效能高、分析速度快, 应用范围广等特点, 广泛应用于化工、农业、食品、医药、生物等各个领域。

由于草甘膦本身高水溶性、难挥发性、结构中无特征官能团的物理化学性质, 且草甘膦结构与某些氨基酸和氨基糖十分相似, 必须经柱前或柱后衍生生成含有特征官能团的草甘膦衍生物。一般先使用三氟乙酸(TFA)、三氟乙酸酐(TFAA)、三甲基原甲酸酯(TMOA)或三氟乙酸酐(TEAA)和三氟乙醇(TFE)等衍生剂, 进行衍生化反应, 再用气相色谱仪进行检测。然而, 气相色谱步骤比较繁琐, 仪器比较昂贵、对操作人员要求比较高, 所以在草甘膦检测方面应用并不是很多。日本学者 Sadao^[23]用 50%醋酸与原乙酸三甲酯衍生化, 阴离子柱净化后, 用配有火焰光度检测器的气相色谱(GC-FPD)对蔬菜和水果中草甘膦残留检测, 样品中草甘膦检出限为 0.01 $\mu\text{g/g}$ 。马为民等^[24]用三氟乙酸(TFA)、TFAA 和三甲基原甲酸酯(TMOA)进行衍生化反应, 通过阳离子柱净化, 采用气相色谱法成功地检测了苹果、桃、胡萝卜中草甘膦其主要代谢产物氨基甲酸磷残留量。胡继业等^[25]采用去离子水提取苹果样品, 经二氯甲烷液液分配和 BIO-RAD AG 50W-X8 阳离子交换柱净化后, 再用 TEAA 和 TFE 衍生化, 最后用配有氮磷检测器的气相色谱(GC-NPD)检测, 苹果样品草甘膦最低检出浓度为 0.02 $\mu\text{g/g}$ 。

6.2 气相色谱-质谱法

气相色谱-质谱联用法兼具毛细管柱的高分离能力和质谱的高灵敏度的优点, 在草甘膦检测方面有很大的潜力。我国《植物性产品中草甘膦残留量气相色谱-质谱法》^[26]提供了植物性产品中草甘膦及其主要代谢产物氨基甲酸磷残留量的气相色谱-质谱法测定方法, 并给出其定量限为 0.05mg/kg。

国外在气相色谱-质谱联用分析草甘膦领域上研究较多, 国内虽有相关文章发表, 但不是很多。Elisabet 等^[27]先用阴离子交换柱净化, 然后衍生化, 最后用气相色谱-质谱进行定量检测, 确定地下水中草甘膦定量限为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。Tsunoda 等^[28]用二甲基酰胺试剂的 N-甲基-N-(叔丁基二甲基硅基)与三氟乙酰胺衍生, 然后在 DB-1 熔融石英毛细管柱进行分离, 由配有火焰离子化检测器的毛细管气相色

谱检测, 并用离子阱质谱进行分析, 草甘膦检测限为 100 ng/g。国内学者程雪梅等^[29]将香蕉和灌溉水样品经弱阳离子交换 SPE 柱净化后, 用七氟丁醇-三氟乙酸酐(V:V=1:2)进行衍生, 然后用 DB-5MS 毛细管柱进行检测, 样品草甘膦检出限为 0.3 $\mu\text{g/L}$ 。气相色谱-质谱联用法不仅用于食品和水质中草甘膦及其主要代谢产物氨基甲酸磷残留检测, 也可用于人体血液和尿液中草甘膦含量的研究^[30,31]。

7 液相色谱法与液相色谱-质谱法

7.1 高效液相色谱法

高效液相色谱技术是 20 世纪 60 年代末期在经典液相色谱和气相色谱基础上发展起来的一种新型分离技术, 由于分离效能高、选择性高、检测灵敏度高、分析速度快以及色谱柱可以反复使用、样品用量少等特点在很多领域广泛应用。由于草甘膦缺少必要的官能团不能被荧光检测器识别, 因此食品和水质样品需要前处理以及柱前衍生^[32-37]、柱后衍生^[38-41]使其带上荧光基团, 提高检测灵敏度。马建明等^[32]建立草甘膦的柱前衍生-固相萃取-高效液相色谱荧光测定方法, 水样经衍生和固相萃取后, 在 XBridge RP₁₈ 色谱柱上, 以甲醇:水(V:V=70:30)为流动相, 流速 1.0 mL/min, 荧光检测激发波长为 265 nm, 发射波长为 315 nm, 结果草甘膦最低定量检出限为 0.02 mg/L。周艳明等^[36]以水为提取剂, 超声波提取板栗中草甘膦, 提取液经三氯甲烷液液萃取和 C₁₈ 固相萃取净化, 净化液与氯甲酸-9-苄基酯衍生化反应后, 经阴离子交换色谱柱分离, 以配有荧光检测器高效液相色谱仪检测, 草甘膦的检出限为 0.005 mg/kg。

王聪等^[38]和汪琳等^[39]都是利用高效液相色谱-柱后衍生法, 由配有荧光检测器检测高效液相色谱仪对水质中草甘膦其主要代谢产物氨基甲酸磷残留量进行检测。不同的是王聪等用的是次氯酸钠和邻苯二甲醛、巯基乙醇衍生剂, 样品为农田灌溉水, 草甘膦检出限为 0.05 mg/L。而汪琳等对饮用水中草甘膦经次氯酸钠和邻苯二甲醛、巯基乙醇衍生化后进行检测, 得到饮用水中草甘膦和氨基甲酸的最低检测限分别为 0.015 mg/L、0.011 mg/L。

7.2 高效液相色谱-质谱法

高效液相色谱串联质谱法对食品^[42-48]和水质中^[49,50]的草甘膦进行检测, 是最为常见的一种方法, 也是目前国内外比较认可的快速检测方法之一。曹赵云等^[42]采用液相色谱-串联质谱技术对稻米中草甘膦及其主要代谢产物氨基甲酸磷残留量进行测定, 此法草甘膦及氨基甲酸的检出限分别为 2.0 $\mu\text{g/kg}$ 和 3.0 $\mu\text{g/kg}$ 。莫佳琳等^[44]以乙腈为萃取液, 甘蔗中的草甘膦经加速溶剂萃取仪萃取, 萃取液与 9-苄基甲基三氯甲烷衍生化反应, 应用超高效液相色谱-串联质谱仪定性定量法检测草甘膦, 检出限为 0.05

mg/kg。周爽等^[48]用水提取植物源食品样品,阴离子交换柱净化,以5 mmol/L的乙酸铵溶液和5%水-95%乙腈的乙酸铵溶液为流动相,反相色谱分离,采用电喷雾离子源、负离子扫描模式和多反应监测模式质谱检测,该方法草甘膦检出限为0.01 mg/kg。诸力^[43]、袁兴旺^[46]、朱伟^[47]等都使用高效液相色谱-串联质谱对茶叶中草甘膦残留进行检测,虽然结果有所差别,但是都获得了很好的回收率和重现性。郑和辉等^[49]把水样直接过0.22 μm滤膜,用超高效液相色谱(UPLC)带串联质谱分析测定饮用水和水源水中的草甘膦和咪喃丹,以10倍信噪比(S/N)计算,草甘膦最低检测质量浓度0.04 μg/mL,康莉等^[50]也是将水样经微孔滤膜过滤后直接进样,不同的是她们采用高效液相色谱-串联质谱的电喷雾电离多反应监测模式检测水中的草甘膦,并用外标法定量,得到草甘膦的检出限为0.06 μg/L。

7.3 离子色谱法

离子色谱技术是在离子交换色谱基础上发展起来的,以低交换容量的离子交换树脂为固定相对离子性物质进行分离,用电导检测器连续检测流出物电导变化的一种液相色谱方法。草甘膦易溶于水、难溶于有机溶剂,可以很好利用离子交换色谱法进行定量分析。刘玉欣^[51]、丘霞^[52]、周小新^[53]、黄美玲^[54]都是用离子色谱法对饮用水中的草甘膦进行检测,虽然草甘膦检出限都低于我国颁布的《生活饮用水卫生标准》^[55]中规定的0.7 mg/L,但是由于仪器、色谱柱、流动相、操作条件等存在差别,得出的草甘膦检出限也不尽相同。邱慧敏等^[56]用串联二维毛细管离子色谱法测定天然水体中草甘膦,采用一维离子色谱柱进行初步分离,然后用二维毛细管色谱柱分离,最后抑制电导检测。得到草甘膦检出限为0.015 nmol/L。离子色谱法不仅广泛应用于水质中草甘膦的测定,也应用于土壤^[57]和血液^[58]中草甘膦的测定。

8 毛细管电泳法

毛细管电泳法是以弹性石英毛细管为分离通道,以高压直流电场为驱动力,依据样品中各组分之间淌度和分配行为上的差异而实现分离的电泳分离分析方法。该方法分析范围非常广,最初应用在草甘膦的分析是1990年^[59]。Amelin等^[60]使用毛细管电泳法测定地表水和植物油的草甘膦和氨基磷酸,得出草甘膦和氨基磷酸的检测限0.005 mg/L和0.02 mg/L。曹丽伟等^[61]建立了一种快速、有效的毛细管电泳分离-激光诱导荧光检测有机磷除草剂草甘膦、草胺膦和草甘膦的代谢物氨基磷酸的方法,将荧光衍生试剂5-(4,6-二氯-3-噻基)氨基荧光素(DTAF)成功用于衍生上述3种化合物,并在优化条件下得出:草甘膦、氨基磷酸的检出限分别为3.21和1.99 ng/kg。Chang等^[62]采用毛细管电泳间接免疫荧光检测草甘膦和氨基磷酸,得到很好的精密度和迁移时间。

9 结 语

近年来,随着世界各国草甘膦需求量不断增多,人们对于草甘膦的潜在威胁更加关注,对草甘膦的检测技术研究更加重视,尤其是食品和水质中草甘膦的残留的检测是当前国内外学者研究的热点。化学分析法是常规的分析方法,主要依靠草甘膦的化学性质与其他物质发生化学反应,分析草甘膦准确度与灵敏度相对较低,不太适合草甘膦残留及痕量分析;化学发光法虽然灵敏度还不错,但是大多用于草甘膦原药的检测分析,对于食品和水质草甘膦残留分析灵敏度不是特别高;分光光度法操作简便、分析快速,但易受其他离子的干扰,尤其是与最大吸收波长相近的物质,所以在草甘膦残留量检测分析中研究中并不多;酶联免疫吸附法具有准确性、特异性、稳定性和适用范围广、检测速度快以及费用低的特点,但是易发生交叉反应影响检测灵敏度;草甘膦检测技术除以上介绍的几大类方法外,还有红外光谱法、核磁共振法、分子印迹-化学发光法等。在查阅近百篇文献中,发现使用最广泛的检测方法是色谱法,并且色谱法中90%以上应用衍生化技术。衍生化主要是为了提高目的物的可检测性。衍生化反应主要包括柱前衍生和柱后衍生,柱前衍生拥有相对自由地选择反应条件、不存在反应动力学的限制、衍生副产物可进行预处理、以降低或消除其干扰、容易允许多步反应的进行、有较多的衍生剂可选择、不需要复杂的仪器设备,但是形成的衍生副产物可能对色谱分离造成较大困难,且在衍生化过程中,容易引入杂质,或损失样品;柱后衍生虽然重现性好、影响因素少、引入物质比较少,分析物可以在其原有的形式下进行分离,容易选用已有的分析方法,但是对于一定的溶剂和有限的反应时间来说,目前只有有限的反应可供选择,且可能有扩散问题、需要额外的仪器设备。所以在使用衍生化技术检测草甘膦及氨基磷酸时,还是柱前衍生研究比较多。

色谱法中的气相色谱法和气质联用技术虽然选择性强、灵敏度高、分离效能高、分析速度快,应用范围广,但是草甘膦极性极强、极易溶于水、难气化的特点,增加了检测的难度。相比而言,液相色谱法和液相-质谱法利用草甘膦易溶于水的特性在样品前处理及后期分离方面比气相色谱法和气质联用技术更有优势。但是不论是高效液相色谱仪还是质谱仪操作过程比较繁琐、仪器昂贵,对实验操作人员要求高,并且在进样过程中容易造成对质谱仪的污染,影响仪器的灵敏度。所以简化操作步骤、节省检测时间、减少费用、减小对仪器的损害等食品和水质中草甘膦检测方法的建立与研究都是国内外很多学者努力的方向。

参考文献

- [1] 华乃震,冷阳.论除草剂草甘膦和助剂[J].农药,1997,36(3):29-31.
Hua NZ, Leng Y. Glyphosate and additives for herbicides [J]. Agrochem,

- 1997, 36(3): 29-31
- [2] 苏少泉. 草甘膦述评[J]. 农药, 2005, 44(4): 145-149.
Su SQ. Glyphosate review [J]. Agrochem, 2005, 44(4): 145-149.
- [3] 马为民, 林小虎, 马卫东, 等. 草甘膦和氨基膦酸残留量检测方法研究进展[J]. 农药, 2008, 47(8): 554-557.
Ma WM, Lin XH, Ma WD, *et al.* Research progress on determination methodology for glyphosate and aminomethyl phosphonic acid residues [J]. Agrochem, 2008, 47(8): 554-557.
- [4] 陈云. 除草剂草甘膦的性质和应用[J]. 湖北化工, 1995(2): 10-11, 23.
Chen Y. Properties and applications of glyphosate herbicide [J]. Hubei Chem Ind, 1995(2): 10-11, 23.
- [5] Hernandez A, Garda-plazaola JI, Becenril J. Glyphosate effects on phenolic metabolism of nodulated soybean (*Glycine max L Merr*) [J]. J Agric Food Chem, 1999, 47(7): 2920-2925.
- [6] Plin-Srnic W. Technical performance of some commercial glyphosate-resistant crops [J]. Pest Manage Sci, 2005, 61(3): 225-234.
- [7] McDuffie HH, Pahwa P, McLaughlin JR, *et al.* Non-Hodgkin's lymphoma and specific pesticide exposures in men: cross-Canada study of pesticides and health [J]. Cancer Epidemiol Biomark Prev, 2001, 10(11): 1155-1163.
- [8] Richard S, Moslemi S, Sipahutar H, *et al.* Differential effects of glyphosate and roundup on human placental cells and aromatase [J]. Environ Health Perspect, 2005, 113: 716-720.
- [9] 李本盈. 草甘膦工业分析[J]. 农药工业, 1978, (5): 20-22.
Li BY. Glyphosate industry analysis [J]. Agrochem Ind, 1978, (5): 20-22.
- [10] 周洁薇. 电位滴定法测定草甘膦[J]. 农药, 1981, (3): 24-25.
Zhou JW. Determination of glyphosate by potentiometric titration [J]. Agrochem, 1981, (3): 24-25.
- [11] 周洁薇. 快速法测定草甘膦的新改进[J]. 农药, 1982, (3): 35, 25.
Zhou JW. Rapid determination of glyphosate by new improvements [J]. Agrochem, 1982, (3): 35, 25.
- [12] 范淑霞. 亚硝化滴定法分析草甘膦[J]. 农药, 1988, (3): 31-32.
Fan SX. Analysis of glyphosate by nitration titration [J]. Agrochem, 1988, (3): 31-32
- [13] 范顺利, 吕超, 高建磊. 反相流动注射化学发光法测定草甘膦[J]. 理化检验(化学分册), 2001, 37(7): 289-291.
Fan SL, Lv C, Gao JL. Reverse flow injection chemiluminescence determination of glyphosate [J]. Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal, 2001, 37(7): 289-291.
- [14] Adcock Jacqui L, Barnett Neil W, Gerardi Richard D, *et al.* Determination of glyphosate mono-isopropylamine salt in process samples using flow injection analysis with tris(2,2-bipyridyl)ruthenium(II) chemiluminescence detection [J]. Talanta, 2004, 64(2): 534-537.
- [15] 王冲. 催化氧化法合成草甘膦研究[D]. 杭州, 浙江大学, 2006.
Wang C. Study on synthesis of glyphosate by catalytic oxidation process [D]. Hangzhou, Zhengjiang University, 2006.
- [16] 汪海萍, 邵燕, 王志良, 等. 分光光度法测定废水中草甘膦的探讨[J]. 环境监测管理与技术, 2012, 24(3): 56-59.
Wang HP, Shao Y, Wang ZL, *et al.* Discussion on determination of glyphosate in wastewater by Spectrophotometry [J]. Admin Tech Environ Monit, 2012, 24(3): 56-59
- [17] 李国鹏, 周彩荣, 石晓华, 等. 分光光度法测定草甘膦生产废水中草甘膦和甘氨酸的含量[J]. 郑州大学学报(理学版), 2012, 44(2): 81-84.
Li GP, Zhou CR, Shi XH, *et al.* Determination of the amount of glyphosate and glycine in the wastewater of glyphosate produced by Spectrophotometry [J]. J Zhengzhou Univ (Nat Sci Edit), 2012, 44(2): 81-84.
- [18] 董文庚, 陈学诚, 郎志敏, 等. 褪色分光光度法间接测定草甘膦[J]. 分析化学, 1997, 25(10): 1210-1212.
Dong WG, Cheng XC, Lang ZM. Indirect spectrophotometry determination of glyphosate in waste water [J]. Chin J Anal Chem, 1997, 25(10): 1210-1212.
- [19] Byer Jonathan D, Struger J, Klawunn P, *et al.* Low cost monitoring of glyphosate in surface waters using the ELISA method: an evaluation [J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(16): 6052-6057
- [20] Selvi AA, Sreenivasa MA, Manonmani HK. Enzyme-linked immunoassay for the detection of glyphosate in food samples using avian antibodies [J]. Food Agric Immun, 2011, 22(3): 217-228.
- [21] 潘熙萍, 楼佳俊, 张高精, 等. 草甘膦残留的酶联免疫分析方法的建立[J]. 湖北农业科学, 2012, 51(5): 1002-1005.
Pan XP, Lou JJ, Zhang GJ, *et al.* Establishment of the enzyme-linked immunosorbent assay for glyphosate residues [J]. Hubei Agric Sci, 2012, 51(5): 1002-1005.
- [22] Mörtil Mária, Németh Gyöngyi, Juracek J, *et al.* Determination of glyphosate residues in Hungarian water samples by immunoassay [J]. Microchem J, 2013, 107: 143-151.
- [23] Sadao W. Simultaneous analysis of glyphosate and glufosinate in vegetables and fruits by GC-FPD [J]. Shokuhin Eiseigaku Zasshi, 2004, 45(10): 38-43.
- [24] 马为民, 牛森, 李东运, 等. 气相色谱法测定几种蔬菜水果中草甘膦残留[J]. 农药, 2006, 45(4): 261-262.
Ma WM, Niu S, Li DY, *et al.* Determining glyphosate residues in vegetables and fruits by gas chromatography [J]. Agrochem, 2006, 45(4): 261-262.
- [25] 胡继业, 赵殿英, 宁君, 等. 气相色谱-氮磷检测器测定草甘膦在土壤和苹果中的残留量[J]. 农药学报, 2007, 9(3): 285-290.
Hu JY, Zhao DY, Ning J, *et al.* Determination of glyphosate residues in soil and apple by capillary gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection [J]. Chin J Pestic Sci, 2007, 9(3): 285-290.
- [26] GB/T 23750-2009 植物性产品中草甘膦残留量气相色谱-质谱法[S].
GB/T 23750-2009 Determination of glyphosate Residues in plant products GC-MS [S].
- [27] Elisabet Börjesson, Lennart Torstensson. New methods for determination of glyphosate and (aminomethyl) phosphonic acid in water and soil [J]. J Chromatogr A, 2000, 886(1/2): 207-216.
- [28] Tsunoda N. Simultaneous determination of the herbicides glyphosate, glufosinate and bialaphos and their metabolites by capillary gas chromatography-ion-trap mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 1993, 637(2): 167-173.
- [29] 程雪梅, 周敏. 气相色谱-质谱法测定香蕉和灌溉水中的草甘膦及其代谢物的残留量[J]. 色谱, 2004, 22(3): 288.
Cheng XM, Zhou M. Determination of glyphosate and its metabolite residues in banana and irrigation water by GC-MS [J]. Chin J Chromatogr, 2004, 22(3): 288.
- [30] Motojyuku M, Saito T, Akieda K, *et al.* Determination of glyphosate, glyphosate metabolites, and glufosinate in human serum by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Chromatogr B, 2008, 875(2):

- 509-514.
- [31] Takeshi S, Naoya Ma, Akira N, *et al.* Mixed-mode C-C₁₈ monolithic spin-column extraction and GC-MS for simultaneous assay of organophosphorus compounds, glyphosate, and glufosinate in human serum and urine [J]. *Foren Toxic*, 2012, 30(1): 1-10.
- [32] 马建明, 龚文杰, 邬晨阳, 等. 水中草甘膦的柱前衍生-固相萃取-高效液相色谱荧光法测定[J]. *中国卫生检验杂志*, 2014, 24(18): 2599-2601. Ma JM, Gong WJ, Wu CY, *et al.* Determination of glyphosate in the water by high performance liquid chromatography-fluorescence detection with pre-column derivatization and solid-phase extraction [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2014, 24(18): 2599-2601.
- [33] Islas Gabriela, Rodriguez José A, Mendoza-Huizar Luis H, *et al.* Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in soils by HPLC with pre-column derivatization using 1,2-naphthouinone-4-sulfonate [J]. *J Liquid Chromatogr Technol*, 2014, 37(9): 1298-1309.
- [34] 汪海萍, 牛浩, 邵燕, 等. 一种用高效液相色谱测定水中草甘膦含量的新方法[J]. *环境科技*, 2013, 26(3): 60-62. Wang HP, Niu H, Shao Y, *et al.* A new method for determination of glyphosate in water by HPLC [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 26(3): 60-62.
- [35] 周艳明, 李娜, 牛森, 等. 液相色谱法检测水中草甘膦残留量的研究[J]. *中国测试技术*, 2007, 33(3): 114-116. Zhou YM, Li N, Niu S, *et al.* Detection glyphosate residues in water by LC [J]. *China Measure & Test*, 2007, 33(3): 114-116.
- [36] 周艳明, 李娜, 赵瑛博, 等. 板栗中草甘膦残留量测定的高效液相色谱方法研究[J]. *食品科学*, 2008, 29(9): 461-464. Zhou YM, Li N, Zhao YB, *et al.* Detection of glyphosate residues in chestnut by high performance liquid chromatography [J]. *Food Sci*, 2008, 29(9): 461-464.
- [37] 李建平, 渠志华, 马永民, 等. 饮用水中草甘膦残留量的柱前衍生-高效液相色谱测定法[J]. *环境与健康杂志*, 2012, 29(1): 73-74. Li JP, Qu ZH, Ma YM, *et al.* Determination of glyphosate in water by high performance liquid chromatography with precolumn derivatization [J]. *J Environ Health*, 2012, 29(1): 73-74.
- [38] 王聪, 刘颖超, 庞民好, 等. 高效液相色谱柱后衍生法测定农田沟渠水中草甘膦残留[J]. *植物保护*, 2012, 38(5): 96-99. Wang C, Liu YC, Pang MH, *et al.* Determination of glyphosate in the water of farmland ditch and by high performance liquid chromatography post column derivatization [J]. *Plant Protect*, 2012, 38(5): 96-99.
- [39] 汪琳, 曾锦明, 韩燕飞, 等. 直接进样高效液相色谱-柱后衍生法检测水中草甘膦和氨基磷酸[J]. *现代科学仪器*, 2010, (6): 99-100, 104. Wang L, Zeng JM, Han YF, *et al.* Determination of glyphosate and phosphonic acid in drinking water by direct injection HPLC-post column derivation [J]. *Mod Sci Instr*, 2010, (6): 99-100, 104.
- [40] 陈际, 袁晓静, 胡家琦, 等. 柱后衍生-高效液相色谱法测水中草甘膦[J]. *化工管理*, 2014, 27: 44-45. Chen J, Yuan XJ, Hu JQ, *et al.* Determination of glyphosate in water by HPLC-post column derivation [J]. *Chem Enterprise Manage*, 2014, 27: 44-45.
- [41] 支建梁, 牟仁祥, 陈铭学, 等. 柱后衍生液相色谱法测定粮食中草甘膦和氨基磷酸残留量[J]. *分析实验室*, 2008, S2: 170-172. Zhi JL, Mou RX, Chen MX, *et al.* Determination of glyphosate and ammonia methyl phosphate residues in grain by liquid chromatography with column derivatization [J]. *Chin J Anal Lab*, 2008, S2: 170-172.
- [42] 曹赵云, 牟仁祥, 陈铭学. 液相色谱串联质谱法测定稻米中的草甘膦和氨基磷酸残留[J]. *色谱*, 2010, 28(8): 743-748. Cao ZY, Mou RX, Chen MX. Determination of glyphosate and ammonium methyl acid in rice using liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2010, 28(8): 743-748.
- [43] 诸力, 陈红平, 周苏娟, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定不同茶叶中草甘膦、氨基磷酸及草铵膦的残留[J]. *分析化学*, 2015, 43(2): 271-276. Zhu L, Chen HP, Zhou SJ, *et al.* Determination of glyphosate, aminomethyl phosphonic acid and glufosinate in different teas by ultra high performance liquid chromatography tandem-mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2015, 43(2): 271-276.
- [44] 莫佳琳, 缪璐, 干宁军. 超高效液相色谱-串联质谱法检测甘蔗中的草甘膦残留量[J]. *现代食品科技*, 2011, 27(9): 1143, 1145-1156. Mo JL, Miao L, Gan NJ. Determination of glyphosate in sugar cane by UPLC-MS/MS [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2011, 27(9): 1143, 1145-1156.
- [45] 李波, 邓晓军, 郭德华, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测食品中的草甘膦及其主要代谢物氨基磷酸残留[J]. *色谱*, 2007, 25(4): 486-490. Li B, Deng XJ, Guo DH, *et al.* Determination of glyphosate and aminomethyl phosphonic acid residues in foods using high performance liquid chromatography-mass spectrometry mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2007, 25(4): 486-490.
- [46] 袁兴旺. 高效液相色谱串联质谱测定武夷岩茶中草甘膦残留量的方法探讨[J]. *山东化工*, 2014, 43(7): 70-72. Zhong XW. Glyphosate residues in Wuyi rock tea using HPLC tandem mass spectrometry methods [J]. *Shandong Chem Ind*, 2014, 43(7): 70-72.
- [47] 朱伟. 高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中草甘膦残留量的不确定度评价[J]. *包装与食品机械*, 2013, 31(6): 58-60, 68. Zhu W. Uncertainty analysis of glyphosate in tea by HPLC-MS/MS method [J]. *Pack Food Machine*, 2013, 31(6): 58-60, 68.
- [48] 周爽, 徐敦明, 林立毅, 等. 反反相色谱-串联质谱法直接测定植物源性食品中草甘膦及其代谢物残留[J]. *分析测试学报*, 2013, 32(2): 199-204. Zhou S, Xu DM, Li LY, *et al.* Determination of glyphosate and amino methyl phosphonic acid in plant-derived foodstuff by aqueous-normal phase(APN) chromatography-tandem mass spectrometry method [J]. *J Instru Anal*, 2013, 32(2): 199-204.
- [49] 郑和辉, 张静, 李洁, 等. 超高效液相色谱串联质谱法直接进样测定水中的草甘膦和咪喃丹[J]. *分析实验室*, 2008, 27(S2): 68-70. Zheng HH, Zhang J, Li J, *et al.* Determination of glyphosate and furan in water by ultra performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Lab*, 2008, 27(S2): 68-70.
- [50] 康莉, 刘红河, 刘桂华, 等. LC/MS/MS 测定饮用水和水源水中五氯酚、灭草松、草甘膦和 2,4-滴[J]. *中国卫生检验杂志*, 2013, 23(14): 2871-2873. Kang L, Liu HH, Liu GH, *et al.* Determination of four pesticides in drinking water and source water by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2013, 23(14): 2871-2873.
- [51] 刘玉欣, 李锦, 常凤启, 等. 离子色谱法检测饮用水中的草甘膦[J]. 岩

- 矿测试, 2011, 30(3): 361-363.
- Liu YX, Li J, Chang FQ, *et al.* Determination of glyphosate in drinking water by ion chromatography [J]. 岩矿测试, 2011, 30(3): 361-363.
- [52] 丘露, 邓钧. 离子色谱法同时检测饮用水中草甘膦、2,4-D 和灭草松[J]. 广东农业科学, 2013, 02: 93-94, 98.
- Qiu L, Deng J. Simultaneous determination of glyphosate, 2,4-D and Bentazone in drinking water by ion chromatography [J]. Guangdong Agric Sci, 2013, 02: 93-94, 98.
- [53] 周小新, 周虹, 凌霞. 离子色谱法测定生活饮用水中的草甘膦含量[J]. 江苏预防医学, 2013, 24(3): 25-27.
- Zhou XX, Zhou H, Ling X. Determination of glyphosate in drinking water by ion chromatography [J]. Jiangsu J Prev Med, 2013, 24(3): 25-27.
- [54] 黄美玲, 李红红. 离子色谱法同时测定生活饮用水中的卤乙酸和草甘膦[J]. 供水技术, 2013, 7(3): 57-59.
- Huang ML, Li HH. Simultaneous determination of halogen and glyphosate in drinking water by ion chromatography [J]. Hydrotechnology, 2013, 7(3): 57-59
- [55] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准应用指南[S].
- GB 5749-2006 Guidelines for the application of sanitary standards for drinking water [S].
- [56] 邱慧敏, 耿金菊, 韩超, 等. 串联毛细管离子色谱法测定水中亚磷酸根、磷酸根、草甘膦和氨基膦酸[J]. 分析化学, 2013, 12: 1910-1914.
- Qiu HM, Geng JJ, Han C, *et al.* Determination of phosphite, phosphate, glyphosate and aminomethyl phosphonic by two-dimensional ion chromatography system coupled with capillary ion chromatography [J]. Anal Chem, 2013, 12: 1910-1914.
- [57] 张培志, 吴军, 张培敏, 等. 土壤中草甘膦的离子色谱法测定[J]. 分析测试学报, 2003, 22(4): 89-90.
- Zhang PZ, Wu J, Zhang PM, *et al.* Determination of glyphosate in soil by ion chromatography [J]. J Instru Anal, 2003, 22(4): 89-90.
- [58] 王勇, 吴波, 连厚彬, 等. 离子色谱法检验尸体心血中草甘膦[J]. 色谱, 2012, 30(4): 419-422.
- Wang Y, Wu B, Lian HB, *et al.* Determination of glyphosate in hear blood of corpse by Ion Chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2012, 30(4): 419-422.
- [59] 侯一平, 廖志钢. 法医学进展与实践(第六卷)[M]. 四川: 四川大学出版社, 2007.
- Hou YP, Liao ZG. Progress and practice of forensic medicine [M]. Sichuan: Sichuan University press, 2007.
- [60] Amelin VG, Bolshakov DS, Tretiakov AV. Determination of glyphosate and aminomethyl phosphonic acid in surface water and vegetable oil by capillary zone electrophoresis [J]. J Anal Chem, 2012, 67(4): 386-391.
- [61] 曹丽伟, 梁丝柳, 谭小芳, 等. 毛细管电泳-激光诱导荧光法测定草甘膦、草胺膦及氨基膦酸[J]. 色谱, 2012, 30(12): 1295-1300.
- Cao LW, Liang SL, Tan XF, *et al.* Capillary electrophoresis analysis of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid with laser-induced fluorescence detection [J]. Chin J Chromatogr, 2012, 30(12): 1295-1300.
- [62] Chang SY, Liao CH. Analysis of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid by capillary electrophoresis with indirect fluorescence detection [J]. J Chromatogr A, 2002, 959 (1-2): 309-315.

(责任编辑: 李振飞)

作者简介



刘晓玉, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: liuxiaoyua@sina.com



曹际娟, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: cjj0909@163.com