

编者按: 随着社会发展和人民生活水平的不断提高, 食品质量与安全成为全社会越来越关注的话题, 我国政府、科研机构、企业也对食品质量与安全越来越重视。我国京津及东北、华北、西北等广大北方地区, 幅员辽阔, 人口众多, 是重要的粮食生产基地和食品流通区域, 且文化政治地位突出, 国际交流频繁, 食品安全尤其重要。为促进北方地区食品质量与安全等管理部门、学术界和企业界的交流, 促进北方地区食品科技的发展和提高北方地区食品工业的竞争力, 共同提高食品质量与安全保障能力, 由辽宁省食品质量与安全学会、中国检验检疫科学研究院、《食品安全质量检测学报》编辑委员会共同主办, 大连民族大学承办的“第一届北方食品质量与安全研讨会”定于2015年7月22~24日在大连召开。本次会议主题为“食品质量与安全领域的研究创新与能力建设”。本次研讨会受到了专家们的积极响应与支持, 共收到会议论文80余篇, 计划分期出版, 本期刊出涉及食品中的微生物检测、重金属检测及食品加工工艺等12篇文章。

## 食品中毒死蜱残留量检测技术进展

戴莹<sup>1,2</sup>, 王纪华<sup>1,2</sup>, 韩平<sup>1,2</sup>, 马帅<sup>1,2</sup>, 王蒙<sup>1,2</sup>, 冯晓元<sup>1,2\*</sup>

(1. 北京农业质量标准与检测技术研究中心, 北京农林科学院, 北京 100097;

2. 农业部农产品质量安全风险评估实验室(北京), 北京 100097)

**摘要:** 毒死蜱是我国最主要的有机磷类杀虫剂, 具有广谱、低毒、高效等优点, 但对人类的健康存在潜在威胁。因此, 发展快速、简易、准确测定食品中毒死蜱残留量的方法具有重要意义。本文综述了近年来国内外食品中毒死蜱残留的前处理方法和检测方法。前处理方法主要包括液液微萃取法、固相萃取法、QuEChERS法, 检测方法主要有免疫分析法、光谱分析法、色谱分析法。最后本文对食品中毒死蜱残留量检测技术未来的发展进行了展望。

**关键词:** 食品; 毒死蜱; 检测技术

### Recent development of detection methods for chlorpyrifos residues in food

DAI Ying<sup>1,2</sup>, WANG Ji-Hua<sup>1,2</sup>, HAN Ping<sup>1,2</sup>, MA Shuai<sup>1,2</sup>, WANG Meng<sup>1,2</sup>, FENG Xiao-Yuan<sup>1,2\*</sup>

(1. Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China; 2. Risk Assessment Lab for Agro-products(Beijing), Ministry of Agriculture. P. R. China, Beijing 100097, China)

**ABSTRACT:** Chlorpyrifos was a broad-spectrum organophosphate insecticide which was widely used in agriculture in China. To establish a quick, simple, and accurate method to determine the remains of chlorpyrifos in food was of great significance due to the exposure of chlorpyrifos was a potential threat to human health. This review was focused on the research progress on the detection technologies of chlorpyrifos residues in food, especially of the pre-treatment methods and detection methods. The pre-treatment methods mainly were liquid-liquid microextraction, solid-phase extraction and QuEChERS, and the detection methods mainly were immune analysis, spectral analysis, and chromatographic analysis. Finally, the future trend of chlorpyrifos

基金项目: 北京市农林科学院青年科研基金(QNJJ201521)、公益性行业(农业)科研专项课题项目(201303075)、农业部农产品质量安全风险评估实验室(北京)开放课题项目(ATFM-KFKT2014004)

**Fund:** Supported by Youth Foundation of Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences (QNJJ201521), Special Fund for Agro-scientific Research in the Public Interest (201303075), the Chinese Ministry of Agriculture and the Open Project of Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing (ATFM-KFKT2014004)

\*通讯作者: 冯晓元, 研究员, 主要研究方向为果品质量与安全。E-mail: fengxiaoyuan2014@126.com

\*Corresponding author: FENG Xiao-Yuan, Professor, Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Room 701, Block A, Beijing Agricultural Building, No.11 Middle Road of Shuguanghuayuan, Haidian District, Beijing 100097, China. E-mail: fengxiaoyuan2014@126.com

detection in food was prospected.

**KEY WORDS:** food; chlorpyrifos; detection methods

## 1 引言

毒死蜱,又名氯吡硫磷、乐斯本、白蚁清等,是一种高效、广谱、低毒的有机磷杀虫剂,具有触杀、胃毒和熏蒸作用,被广泛应用于农业生产,可用于玉米、棉花、大豆、花生、果树、蔬菜等作物中蚜虫、棉铃虫、叶蝉、螨类等害虫的防治<sup>[1-9]</sup>,是目前全球应用最广泛的杀虫剂之一。

毒死蜱的化学名为 O,O-二乙基-O-(3,5,6-三氯-2-吡啶基)硫代磷酸酯,分子式为  $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$ , 分子量为 350.59, 25 °C 下的蒸汽压为  $2.0 \times 10^{-5}$  mmHg, 易挥发, 25 °C 下在水中的溶解度为 2.0 mg/L, 在水中溶解度较小<sup>[10]</sup>, 进入水体后易被土壤中的颗粒物吸附, 毒死蜱在土壤中的降解半衰期长达 9.8~63 d, 降解速度较慢<sup>[11]</sup>。张志勇等<sup>[12]</sup>的研究结果证实小青菜可以吸收土壤中的毒死蜱, 而且随着土壤中毒死蜱残留量的加大, 小青菜植物组织中毒死蜱的含量也随之增大。因此, 毒死蜱虽然属于低毒农药, 但是大量使用可能导致其在环境、作物中的残留量逐渐增加, 可能对人体健康造成潜在危险<sup>[13-22]</sup>。此外, 毒死蜱是乙酰胆碱酯酶的抑制剂, 而乙酰胆碱酯酶是人和动物神经系统正常工作的基本酶, 因此即使低剂量也可能对人体造成伤害, 有报道称, 毒死蜱可能会影响中枢神经系统<sup>[23-25]</sup>、心血管系统<sup>[26]</sup>、呼吸系统<sup>[27,28]</sup>。研究还发现, 儿童对毒死蜱的敏感性高于成人, 敏感程度随着年龄、摄入剂量和靶组织不同而不同, 当口服给药剂量  $\geq 0.6$  mg/kg 即给药剂量为环境暴露量的 100~1000 倍时, 可在 6 月龄婴儿的血液中检出更高含量的毒死蜱, 对红细胞胆碱酯酶的抑制作用也更强, 并可能导致儿童的神经肌肉失调<sup>[27]</sup>。

因此, 对食品中毒死蜱的检测与监控非常必要。本文主要对近年来食品中毒死蜱残留分析的前处理方法和检测方法进行了综述。

## 2 样品前处理方法

样品前处理方法是残留检测研究中的薄弱环节, 也是残留分析过程中的瓶颈, 同样也是样品分析过程中最繁琐、最花时间的步骤。样品前处理的方法得当与否直接关系到分析结果是否可靠, 是影响分析结果准确性的主要因素之一。食品种类繁多、基质复杂、多样, 对样品前处理方法提出了越来越高的要求。毒死蜱残留检测的前处理技术也在不断更新和完善, 向简单、快速、低廉、试剂消耗少、环境友好的方向发展。

### 2.1 液液微萃取法

液液微萃取法是在传统液液萃取法的基础上, 微型

化改进得到的新型萃取方法, 比较常用的是分散液液微萃取, 这种技术仅需少量的液体即可将待分析物从样品中提取出来, 有学者建立了基于凝固浮游有机液滴的分散液液微萃取技术来对样品中残留的毒死蜱及其代谢产物进行前处理<sup>[29,30]</sup>, 回收率可达到 100%~110%, 毒死蜱的检出限可达 4.8 ng/L。但是在萃取中使用的溶剂主要为与水不互溶、且相对密度较高的溶剂, 如氯仿、甲基氯仿、氯苯、四氯乙烯等, 尽管这些溶剂对待测分析物能起到很好的富集作用, 但是通常具有高毒性, 而且不易通过离心的方式完全收集, 可能会带来新的污染。

### 2.2 固相萃取法

固相萃取法是目前比较常用的一种样品前处理技术, 具有重复性好, 溶剂使用量少, 快速、操作方便等优点, 主要通过吸附剂对农药和杂质进行选择性的保留来完成对样品的提取、纯化。固相萃取技术可以有效减少食品基质的干扰, 同时提高样品的处理量, 方法的精密度高, 易于自动化, 被广泛用于食品基质的前处理中。于鸿等<sup>[31]</sup>采用固相萃取技术对蔬菜中毒死蜱等 33 种有机磷农药的残留进行萃取, 采用气相色谱法进行检测分析, 所建立的方法检出限为 1.7  $\mu$ g/kg, 定量限为 5.8  $\mu$ g/kg, 回收率为 101.5%~103.2%。

### 2.3 QuEChERS 法

QuEChERS 法(quick, easy, cheap, effective, rugged and safe)由 Anastassiades 等<sup>[32]</sup>建立, 该前处理方法包括乙腈提取、液-液分层, 采用吸附剂对乙腈层进行纯化等步骤<sup>[33]</sup>, 研究者们在实际测定过程中对此方法进行相应的改进来完成对不同食品样品的前处理<sup>[34]</sup>。Fan 等<sup>[35]</sup>采用气相色谱-电子捕获检测技术建立了小白菜、油菜、茼蒿、苋菜、菠菜、生菜 6 种叶菜中毒死蜱残留的检测方法, 前处理过程采用改良的 QuEChERS 方法。具体过程为将 10 g 均质样品置于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 乙腈, 涡旋 1 min, 然后向其中加入 4 g 无水硫酸镁, 1 g 氯化钠, 涡旋 1 min, 3800 r/min 离心 5 min, 取 1 mL 上清液置于已装有 30 mg 丙基二乙胺(primary secondary amine, PSA)和 150 mg 无水硫酸镁的 2 mL 离心管中, 10000 r/min 离心 3 min, 上清液经 0.22  $\mu$ m 滤膜滤过, 直接进样分析。所建立的检测方法毒死蜱在小白菜中的回收率为 88.1%~108.9%, 油菜中的回收率为 81.2%~88.3%, 茼蒿中的回收率为 108.4%~106.8%, 苋菜中的回收率为 98.4%~99.0%, 菠菜中的回收率为 83.9%~108.6%, 生菜中的回收率为 104.0%~110.7%。Yolci 等<sup>[36]</sup>采用 QuEChERS 法对番茄、桔子、苹果、绿豆、黄瓜、榴莲、木瓜、杨桃中残留的毒死

蜱进行提取,回收率均超过80%,分别达到88.9%、95.4%、99.2%、86.6%、105.3%、84.3%、103.7%、84.3%。Li等<sup>[37]</sup>也对QuEChERS法进行改良,对大米、玉米、大豆等样品中残留的毒死蜱进行提取,即在50 mL离心管中先加入10 mL超纯水,然后加入5 g样品,浸泡30 min,之后加入25 mL 1 mol/L盐酸酸化的乙腈(99:1, V:V),涡旋15 min, 3000 r/min离心5 min,移取上清液,上述操作重复一遍,合并两次提取液,加入8 g NaCl,振荡1 min,静置30 min,取10 mL上清液,除去溶剂,残渣用1 mL乙酸乙酯转溶至干净的离心管中,并加入150 mg MgSO<sub>4</sub>, 25 mg 石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)和50 mg PSA除杂,涡旋1 min, 10000 r/min离心5 min, 0.22  $\mu$ m滤膜滤过,气相色谱-串联质谱法进样分析,大米中毒死蜱的回收率为83.7%~98.4%,玉米中毒死蜱的回收率为82.6%~94.5%,大豆中毒死蜱的回收率为85.3%~106.6%

## 2.4 分子印迹技术

Ma等<sup>[38]</sup>制备了磁性分子印迹聚合物(magnetic molecularly imprinted polymers, MMIPs)来选择性提取大米样品中残留的毒死蜱。采用功能化的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>颗粒作为磁性核来进行表面印迹聚合合成,以毒死蜱为模板,甲基丙烯酸为功能单体,丙烯酸酯为交联剂。选择性识别实验结果表明MMIPs对毒死蜱具有较高的选择性,采用MMIPs技术对大米中的毒死蜱进行提取,高效液相色谱法进行检测,在最优条件下,毒死蜱的检出限为0.0072  $\mu$ g/g,日内和日间精密度分别为2.4%~4.6%和3.5%~7.3%,加样回收率为81.2%~92.1%。

## 3 检测技术

食品中毒死蜱残留的分析检测的方法有很多,主要包括免疫分析法,光谱分析法和色谱法等。

### 3.1 免疫分析法

免疫分析法是一种利用抗原抗体特异性结合反应检测目标物的分析方法,分为标记免疫分析技术和非标志免疫分析技术,应用比较多的是标记免疫分析技术,主要包括酶免疫分析、放射免疫分析、发光免疫分析、胶体金免疫分析等。研究者们利用免疫分析技术建立多种食品中毒死蜱残留的检测方法。Li等<sup>[39]</sup>应用发光免疫法建立了蔬菜中毒死蜱的检测方法,定量检测主要基于毒死蜱与碱性基质中的发光氨-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>发生反应信号增强的原理,所建立的方法在浓度为 $1.0 \times 10^{-8}$ ~ $1.0 \times 10^{-6}$  g/mL时化学发光的信号与毒死蜱的浓度呈正相关,检测限为 $3.5 \times 10^{-9}$  g/mL。Liu等<sup>[40]</sup>采用基于单克隆抗体酶联免疫分析法对胡萝卜、白菜、番茄、土豆、青椒、皱叶甘蓝农产品中的毒死蜱残留进行检测,该方法的IC<sub>50</sub>和IC<sub>10</sub>分别为3.3 ng/mL和0.1 ng/mL,回收率为79.5%~117.9%,日内精密度小于8%,检

测结果与GC的检测结果相关性良好( $r^2=0.9741$ ,  $P<0.05$ )。王伟华等<sup>[41]</sup>制备毒死蜱单克隆抗体,建立间接竞争酶联免疫吸附方法。具体方法是以毒死蜱为基础物质,制备半抗原,偶联蛋白制备人工抗原,进而通过免疫、细胞融合、筛选得到特异性的单克隆抗体,建立毒死蜱的间接竞争酶联免疫吸附检测方法,采用此方法进行检测,毒死蜱对抗体的IC<sub>50</sub>为73.25 ng/mL,线性范围为32.52~260 ng/mL,检出限为19.34 ng/mL。Wei等<sup>[42]</sup>利用毒死蜱对乙酰胆碱酯酶具有抑制的特性,制备了一种酶生物传感器。采用纳米碳球对硼掺杂金刚石电极进行修饰,再采用纳米金进行包被。与未经修饰的硼掺杂金刚石电极进行比较,新型电极的电子转移电阻更低,而与未被纳米金包被的电极相比,潜在峰值负移42 mV,峰值电流增加55%,这有赖于纳米金包被碳球修饰的新型电极改进了对乙酰胆碱酯酶的吸收,增强了它的活性,促进电催化作用,在最佳的条件下,毒死蜱的抑制作用在 $10^{-11}$ ~ $10^{-7}$ 呈线性,检测限为 $1.3 \times 10^{-13}$  mol/L,同时,此酶生物传感器有较好的精密度和稳定性。Sreedhar等<sup>[43]</sup>制备了银-铜合金纳米颗粒和石墨烯的纳米复合电极,采用循环伏安法和电化学阻抗法研究了复合电极的电化学活动,并采用纳米复合电极测定毒死蜱的电化学还原活动,与银-石墨烯复合电极、铜-石墨烯复合电极、石墨烯电极、碳电极相比,银/铜-石墨烯复合电极测定毒死蜱时可以观察到峰值电流的增加和电压的降低,这可能由于石墨烯、银-铜合金纳米颗粒的结合具有协同性,使之能吸收更好,表面积更大,使得电子转移速率更快和传导能力更强,这种新型复合电极测定毒死蜱的线性范围是0.01~100 nmol/L,检出限为 $4 \times 10^{-12}$  mol/L,并且检测结果与高效液相色谱-紫外法的检测结果吻合。

### 3.2 光谱分析法

Ma等<sup>[44]</sup>采用激光诱导离解光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)建立了苹果表面毒死蜱残留的快速、无损检测方法。LIBS可采集到毒死蜱中磷、硫、氯原子的光谱特征,磷原子的特征吸收为213.62 nm和214.91 nm,硫原子的特征吸收为393.33 nm和396.89 nm,氯原子的特征吸收为837.594 nm,毒死蜱处理前后的苹果表面呈现出显著的光谱差异,同时PCA分析结果表明毒死蜱未处理的苹果表面与采用不同浓度的毒死蜱处理后的苹果表面也呈现明显的不同。Li等<sup>[45]</sup>利用近红外显微成像技术建立了苹果表面毒死蜱残留的检测方法。这一方法不仅可以提供全谱信息而且能够提供每个像素点的组成和结构信息,因此农药的不同基团可以在红外光谱的特定区域出现吸收峰。苹果表面分别喷施10000、1000和100 mg/L的毒死蜱溶液后均可检测到毒死蜱的特征吸收峰,随着喷施浓度的降低,特征吸收峰的个数减少,但当喷施药液浓度为100 mg/L时,仍可辨识出特征峰,定量限为0.98 mg/L。Dhakal等<sup>[46]</sup>采用拉曼光谱建立了苹果表面的毒死蜱残留

的快速、无损检测方法。所建立方法的检出限为 6.69 mg/kg, 测定时间不超过 4 s。Kim 等<sup>[47]</sup>设计了一种基于表面增强拉曼散射的传感器来实现对农药的超灵敏度分析, 该检测系统由高效、可靠的纳米金传感器和定制的便携式拉曼光谱仪组成。基于表面增强拉曼散射光谱, 可以测定毒死蜥的指纹图谱, 这种便携式拉曼光谱传感器可以在 15 min 内检测出浓度为 35 ng/L 的毒死蜥残留, 此方法简单、灵敏、快速、成本低。

### 3.3 色谱法

#### 3.3.1 液相色谱法

液相色谱是一种通用型的分析仪器, 几乎可以分析所有离子的、极性的、非极性的、酸性的、碱性的、中性的、热不稳定的农药, 反相高效液相色谱对于毒死蜥等有机磷类农药具有较好的分离效果。Sadia 等<sup>[48]</sup>采用加入无水硫酸钠、氯化钠的乙酸乙酯分别对苹果、桃、土豆中残留的毒死蜥进行提取, 提取液采用活性炭进行纯化除杂, 之后使用高效液相色谱-紫外检测器对样品进行测定, 检测结果表明桃中毒死蜥的最大残留限量为 0.924  $\mu\text{g/g}$ , 苹果中毒死蜥的最大残留限量为 0.860  $\mu\text{g/g}$ , 土豆中毒死蜥的最大残留限量为 0.137  $\mu\text{g/g}$ 。王雯等<sup>[49]</sup>建立了黄瓜中毒死蜥等 5 种有机磷农药的液相色谱-串联质谱检测方法。样品采用丙酮进行提取, 弗罗里硅藻土、石墨化碳黑等进行纯化, 流动相为甲醇-0.1%甲酸水, 梯度洗脱, 采用电喷雾离子化正模式(ESI<sup>+</sup>)进行离子化, 多反应监测模式(MRM)测定。所建立的方法, 毒死蜥的定量限为 0.01 mg/kg, 回收率为 81.8%~88.6%。刘庆斌等<sup>[50]</sup>建立了液相色谱-串联质谱法测定茄子中毒死蜥等 11 种有机磷农药残留的检测方法, 提取溶剂为乙腈, 采用 Carb/PSA 固相萃取柱净化, 毒死蜥的回收率为 89%~105%, 检出限为 10  $\mu\text{g/kg}$ 。

#### 3.3.2 气相色谱法

Gao 等<sup>[51]</sup>采用固相萃取法对茶叶样品进行前处理, 采用气相色谱-质谱对样品进行检测, 所建立的方法对茶叶中毒死蜥的检测限为 0.12 mg/kg, 定量限为 0.4 mg/kg, 线性范围为 0.8~15.0  $\mu\text{g/mL}$  回收率为 80.44%~91.65%。

## 4 展 望

随着人们对毒死蜥残留问题的日益关注, 食品中毒死蜥残留的检测方法日益丰富, 各种新的技术被引入。在上述的前处理方法中, QuEChERS 法是目前应用较多的方法, 与其他方法相比, 此方法操作简单、快速, 对仪器要求低, 对不同基质中毒死蜥的提取均呈现较高的回收率, 处理过程中使用有机溶剂用量少, 相对环境友好, 同时避免了乳化、转溶等操作对目标物的损失, 可以有效提高检测的准确性。因此, 在对不同食品基质中毒死蜥残留进行前处理时, 仍将发挥积极作用。而对于检测方法而言, 可根据测定需求进行方法的选择。色谱分析法通常对仪器要求较

高, 但检测的灵敏度、准确度优于其他方法, 并且随着液相色谱-串联质谱的进一步发展, 食品等复杂基质中毒死蜥的痕量残留检测会具有更高的灵敏度, 继而具有更高的优越性。而对于高通量、现场检测而言, 免疫分析法、光谱分析法等便携、速测技术无疑将发挥重要作用, 集成化、自动化、微型化、高特异性、低成本将是进一步发展的方向, 检测的准确度、稳定性也需要进一步提升。

### 参考文献

- [1] Li R, Wei W, He L, et al. Chlorpyrifos Residual Behaviors in Field Crops and Transfers during Duck Pellet Feed Processing [J]. J Agric Food Chem, 2014, 62(42): 10215–10221.
- [2] Ujjan AA, Khanzada MA, Mahar AQ, et al. Efficiency of *Metarhizium* spp. (Sorokin) strains and insecticides against cotton mealybug *phenaeococcusolenopsis* (Tinsley) [J]. Pak J Zool, 2014, 29(9): 1011–1019.
- [3] Mironidis GK, Kapantaidaki D, Bentila M, et al. Resurgence of the cotton bollworm *Helicoverpaarmigera* in northern Greece associated with insecticide resistance [J]. Insect Sci, 2013, 20(4): 505–512.
- [4] Khan HAA, Akram W, Shad SA, et al. Insecticide mixtures could enhance the toxicity of insecticides in a resistant dairy population of *Muscadomestica* L [J]. Plos One, 2013, 8(4): e60929.
- [5] Sabry KH, Abdel-Aziz NF. Resistance and enzyme assessment of the pink bollworm, *pectinophoragossypiella*(saunders) to spinosad [J]. J Anim Plant Sci, 2013, 23(1): 135–142.
- [6] Qayyum MA, Wakil W, Arif MJ, et al. Multiple resistances against formulated organophosphates, pyrethroids, and newer-chemistry insecticides in populations of *helicoverpaarmigera* (Lepidoptera: noctuidae) from Pakistan [J]. J Econ Entomo: 286–293.
- [7] Sasikala C, Jiwal S, Rout P, et al. Biodegradation of chlorpyrifos bybacterial consortium isolated from agriculture soil [J]. Word J Microbiol, 2012, 28(3): 1301–1308.
- [8] Tang X, Zhu B, Katou H. A Review of rapid transport of pesticides from sloping farmland to surface waters: processes and mitigation strategies [J]. J Environ Sci China, 2012, 24(3): 351–361.
- [9] Liu P, Wu CH, Chang XL, et al. Assessment of chlorpyrifos exposure and absorbed daily doses among infants living in an agricultural area of the province of Jiangsu, China [J]. Int Arch Occup Environ Health, 2014, 87: 753–762.
- [10] Baskaran S, Kookana RS, Naidu R. Contrasting behaviour of chlorpyrifos and its primary metabolite, TCP (3,5,6-Trichloro-2-Pyridinol),with depth in soil profiles [J]. Aust J Res, 2003, 41(4): 749–760.
- [11] 姜莉莉, 武玉国. 毒死蜥环境安全性进展[J]. 农药科学与管理, 2014, 35(1): 29–34.
- [12] Jiang LL, Wu YG. Research progress on environmental safety of chlorpyrifos [J]. Pestic Sci Admin, 2014, 35(1): 29–34.
- [13] 张志勇, 余向阳, 王冬兰, 等. 小青菜对土壤中中毒死蜥吸收移动特征研究[J]. 土壤学报, 2011, 48(5): 1029–1034.
- [14] Zhang ZY, Yu XY, Wang DL, et al. Uptake and translocation of chlorpyrifos residues in soil by *BrassicaChinensi* [J]. Acta PedologicaSinica, 2011, 48(5): 1029–1034.
- [15] Mostafalou S, Abdollahi M. Current concerns on genotoxicity of pesticides [J]. Int J Pharm, 2012, 8: 473–474.

- [14] Yu TS. Chlorpyrifos leads to oxidative stress-induced death of hippocampal cells *in vitro* [J]. *Neurophysiol*, 2013, 45(3): 193–199.
- [15] Rhee JS, Kim BM, Jeong CB, *et al.* Effect of pharmaceuticals exposure on acetylcholinesterase (AChE) activity and on the expression of AChE gene in the monogonont rotifer, *Brachionus koreanus* [J]. *Comp Biochem Phys C*, 2013, 158(4): 216–224.
- [16] An XH, Ji XF, Jiang JH. Potential dermal exposure and risk assessment for applicators of chlorothalonil and chlorpyrifos in cucumber greenhouses in China [J]. *Hum Ecol Risk Assess*, 2015, 21(4): 972–985.
- [17] Peris-Sampedro F, Basaure P, Reverte I. Chronic exposure to chlorpyrifos triggered body weight increase and memory impairment depending on human apoE polymorphisms in a targeted replacement mouse model [J]. *Physiol Behav*, 144: 37–45.
- [18] Al Naggari Y, Codling G, Vogt A, *et al.* Organophosphorus insecticides in honey, pollen and bees (*Apis mellifera* L.) and their potential hazard to bee colonies in Egypt [J]. *Ecotox Environ Safe*, 114: 1–8.
- [19] Xing HJ, Wang ZL, Wu HD. Assessment of pesticide residues and gene expression in common carp exposed to atrazine and chlorpyrifos: Health risk assessments [J]. *Ecotox Environ Saf*, 113: 491–498.
- [20] Deacon S, Norman S, Nicolette J, *et al.* Integrating ecosystem services into risk management decisions: case study with Spanish citrus and the insecticide chlorpyrifos [J]. *Sci Total Environ*, 2015, 505: 732–739.
- [21] Otieno P, Owuor PO, Lalah JO. Monitoring the occurrence and distribution of selected organophosphates and carbamate pesticide residues in the ecosystem of lake Naivasha, Kenya [J]. *Toxico Environ Chem*, 2015, 97(1): 51–61.
- [22] Aeche E, Van Wyk JH. The potential anti-androgenic effect of agricultural pesticides used in the Western Cape: *in vitro* investigation of mixture effects [J]. *Water SA*, 2015, 41(1): 129–137.
- [23] Reiss R, Neal B, Lamb J, *et al.* Acetylcholinesterase inhibition dose-response modeling for chlorpyrifos and chlorpyrifos-oxon [J]. *Regul Toxicol Pharm*, 2012, 63: 124–131.
- [24] Flaskos J. The developmental neurotoxicity of organophosphorus insecticides: a direct role for the oxon metabolites [J]. *Toxicol Lett*, 2012, 209: 86–93.
- [25] Krishnan K, Mitra N, Yee L, *et al.* A comparison of neurotoxicity in cerebellum produced by dermal application of chlorpyrifos in young and adult mice [J]. *J Neural Trans*, 2012, 119: 345–352.
- [26] Mostafalou S, Abdollahi M. Pesticides and human chronic diseases: evidences, mechanisms, and perspectives [J]. *Toxicol Appl Pharm*, 2013, 268: 157–177.
- [27] Jordan N, Paul M, Charles T, *et al.* A human life-stage physiologically based pharmacokinetic and pharmacodynamic model for chlorpyrifos: development and validation [J]. *Regul Toxicol Pharm*, 2014, 69: 580–597.
- [28] Marty M, Andrus A, Bell M, *et al.* Cholinesterase inhibition and toxicokinetics in immature and adult rats after acute or repeated exposures to chlorpyrifos or chlorpyrifos-oxon [J]. *Regul Toxicol Pharm*, 2012, 63: 209–224.
- [29] Xiong JF, Zhou GM, Guan Z, *et al.* Determination of chlorpyrifos and its main degradation product TCP in water samples by dispersive liquid-liquid micro-extraction based on solidification of floating organic droplet combined with high-performance liquid chromatography [J]. *J Liq Chromatogr*, 2014, 37: 1499–1512.
- [30] Fu S, Okcu P, Cigdem Y. Application of solidified floating organic drop microextraction method for biomonitoring of chlorpyrifos and its oxon metabolite in urine samples [J]. *J Chromatogr B*, 2014, 949–950: 109–114.
- [31] 于鸿, 陈安, 李晓晶, 等. 固相萃取结合气相色谱法测定蔬菜中 33 种有机磷农药的残留量 [J]. *中国食品卫生杂志*, 2011, 23(4): 330–335.
- Yu H, Chen A, Li XJ, *et al.* Determination of 33 organophosphorus pesticide residues in vegetables by GC-SPE [J]. *Chin J Food Hyg*, 2011, 23(4): 330–335.
- [32] Anastassiades M, Lehotay S, Stajnbaher D, *et al.* Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residue in produce [J]. *J AOAC Int*, 2003, 86: 412–431.
- [33] Zhao PY, Wang L, Luo JH, *et al.* Determination of pesticide residues in complex matrices using multiwalled carbon nanotubes as reversed-dispersive solid-phase extraction sorbent [J]. *J Sep Sci*, 2012, (35): 153–158.
- [34] Koesukwiwat U, Sanguankaew K, Leepipatiboon N. Rapid determination of phenoxy acid residues in rice by modified QuEChERS extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2008, 626: 10–20.
- [35] Fan SF, Zhang FZ, Deng KL, *et al.* Spinach or amaranth contains highest residue of metalaxyl, fluzifop-p-butyl, chlorpyrifos, and lambda-cyhalothrin on 6 leaf vegetables upon open field application [J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61: 2039–2044.
- [36] Yolci P, Ambrusand D, Boyacioglu. Estimation of the uncertainties of extraction and clean-up steps in pesticide residue analysis of plant commodities [J]. *Food Addit Contam A*, 2013, 30(2): 308–320.
- [37] Li R, He L, Wei W, *et al.* Chlorpyrifos residue levels on field crops (rice, maize and soybean) in China and their dietary risks to consumers [J]. *Food Control*, 2015, 51: 212–217.
- [38] Ma GF, Chen LG. Determination of chlorpyrifos in rice based on magnetic molecularly imprinted polymers coupled with high-performance liquid chromatography [J]. *Food Anal Methods*, 2014, 7: 377–388.
- [39] Li AF, Liu XY, Kong J, *et al.* Chemiluminescence determination of organophosphorus pesticides chlorpyrifos in vegetable [J]. *Anal Letters*, 2008, 41: 1375–1386.
- [40] Liu YH, Chen J, Guo YR, *et al.* A sensitive monoclonal antibody-based enzyme-linked immunosorbent assay for chlorpyrifos residue determination in Chinese agricultural samples [J]. *J Environ Sci Heal B*, 2011, 46: 313–320.
- [41] 王伟华, 田木星, 韩占江. 毒死蜱单克隆抗体制备及 icELISA 检测方法优化 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(6): 1709–1717.
- Wang WH, Tian MX, Han ZJ. Preparation of chlorpyrifos monoclonal antibody and optimization of icELISA detection method [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(6): 1709–1717.
- [42] Wei M, Zeng GY, Lu QY. Determination of organophosphate pesticides using an acetylcholinesterase-based biosensor based on a boron-doped diamond electrode modified with gold nanoparticles and carbon spheres [J]. *Microchim Acta*, 2014, 181: 121–127.
- [43] Sreedhar N, Sunil M, Krishnaveni K. Sensitive determination of chlorpyrifos using Ag/Cu alloy nanoparticles and graphene composite paste electrode [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2015, 210: 475–482.
- [44] Ma FY, Dong DM. A measurement method on pesticide residues of apple

- surface based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Food Anal Methods, 2014, 7: 1858–1865.
- [45] Li XT, Zhu DZ, Ma ZH, *et al.* Feasibility study of the detection of chlorpyrifos residuals on apple skin based on infrared micro-imaging [J]. Optic Engineer, 2012, 51(10): 103–104.
- [46] Dhakal S, Li YY, Peng YK, *et al.* Prototype instrument development for non-destructive detection of pesticide residue in apple surface using Raman technology [J]. J Food Engineer, 2014, 123: 94–103.
- [47] Kim A, Barcelo SJ, Li Z. SERS-based pesticide detection by using nanofingersensors [J]. Nanotechnol, 2015, 26(1): 015502.
- [48] Sadia A, Wattoo F, Feroz M, *et al.* Analytical investigation of selected pesticide residues from fruits and vegetables by an improved extraction method using reverse phase high performance liquid chromatography [J]. Ejesm, 2013, 6(4): 342–347.
- [49] 王雯, 梁颖, 沈燕, 等. 液相色谱-串联质谱法检测黄瓜中 5 种有机磷农药残留[J]. 南京农业大学学报, 2012, 35(1): 45–50.
- Wang W, Liang Y, Shen Y, *et al.* Simultaneous determination of 5 organophosphorous pesticide residues in cucumber by LC-MS/MS [J]. J Nanjing Agric Univ, 2012, 35(1): 45–50.
- [50] 刘庆斌, 张睿, 王海涛, 等. 高效液相色谱串联质谱法对茄子中 11 种有机磷农药残留的检测[J]. 分析测试学报, 2010, 29(1): 73–76.
- Liu QB, Zhang R, Wang HT, *et al.* Determination of multi-residues of organophosphorous pesticides in *Gardenia jasminoides* by HPLC tandem MS/MS [J]. J Instru Anal, 2010, 29(1): 73–76.
- [51] Gao N, Guo XC, Zhang KK, *et al.* High-performance liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry methods for the determination of imidacloprid, chlorpyrifos, and bifenthrin residues in tea leaves [J]. Instru Sci Technol, 2014, 42: 267–277.

(责任编辑: 李振飞)

## 作者简介



戴 莹, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为农产品安全检测技术研究。  
E-mail: yingdai100@163.com



冯晓元, 博士, 研究员, 主任助理, 主要研究方向果品质量与安全。  
E-mail: fengxiaoyuan2014@126.com