

# 农产品和水中农药残留检测技术研究进展

王守英<sup>1,2</sup>, 孔聪<sup>1\*</sup>, 陈清平<sup>1,2</sup>, 于慧娟<sup>1\*</sup>

(1. 东海水产研究所, 农业农村部水产品质量安全风险评估实验室(上海), 上海 200090;

2. 上海海洋大学食品学院 上海 201306)

**摘要:** 农药残留是指由于使用农药而残留于农作物、水体、土壤等的农药原体和代谢物。农药具有毒性强、稳定性好、生物聚集性等特点, 极易在环境中发生富集, 最终进入人体, 其残留问题已对人类健康和环境中其他生物体形成极大威胁。因此监测食品或环境中的农药残留水平对人类健康和保护生物多样性具有十分重要的作用。随着科学技术的不断探索和发展, 农药残留检测技术也取得了重大突破。本研究总结了农药残留的方式和危害; 分析了农药残留检测中常用的前处理方法(液液萃取、固相萃取、QuEChERS提取法和其他方法), 对比了几种方法的优缺点; 对近年来农药残留的传统分析技术的最新应用和新型的检测分析技术及其应用进行了综述, 并对当前领域存在的问题和未来的发展方向进行了总结。

**关键词:** 农药残留; 水体; 样品前处理; 检测分析技术

## Research progress for detection technology of pesticide residue in agricultural products and water

WANG Shou-Ying<sup>1,2</sup>, KONG Cong<sup>1\*</sup>, CHEN Qing-Ping<sup>1,2</sup>, YU Hui-Juan<sup>1\*</sup>

(1. *Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Aquatic products (Shanghai), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, East China Sea Fisheries Research Institute, Shanghai 200090, China;*

2. *College of Food Science & Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)*

**ABSTRACT:** Pesticide residues refer to pesticide residues in crops, water bodies, soil and other pesticide protoplasm and metabolites due to the use of pesticides. Pesticide has the characteristics of strong toxicity, good stability, biological aggregation and so on, and it is very easy to occur enrichment in the environment and eventually enter the human body. Its residual problem has posed a great threat to human health and other organisms in the environment. Therefore, monitoring pesticide residues in food or the environment plays an important role in human health and biodiversity protection. With the continuous exploration and development of science and technology, pesticide residue detection technology has also made a major breakthrough. This paper summarized the methods and hazards of pesticide residues and analyzed the pretreatment methods (liquid-liquid extraction, solid-phase extraction, QuEChERS extraction and other methods) those commonly used in the detection of pesticide residue. Besides, this paper also compared the advantages and disadvantages of several pretreatment methods. Furthermore, this article

**基金项目:** 上海市农业委员会项目(沪农科推字(2016)第1-4-1号)

**Fund:** Supported by Shanghai Agriculture Applied Technology Development Program (Grant No. T2016010401)

**\*通讯作者:** 孔聪, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为水产品质量安全与风险评估。E-mail: kongcong@gmail.com

于慧娟, 硕士, 研究员, 主要研究方向为水产品质量安全与检测。E-mail: xdyh-7@163.com

**\*Corresponding author:** KONG Cong, Ph.D, Assistant Professor, East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, No.300, Jungong Road, Yangpu District, Shanghai 200090, China. E-mail: kongcong@gmail.com

YU Hui-Juan, Maste, Professor, East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, No.300, Jungong Road, Yangpu District, Shanghai 200090, China. Email: xdyh-7@163.com

reviewed the latest application of traditional analytical techniques for pesticide residues in recent years and new detection and analysis techniques, and proposed the challenge and the future development in this field.

**KEY WORDS:** pesticide residue; water; sample preparation; analytical technology

## 1 引言

正确使用农药对于预防农作物的病害、虫害、鼠害等,促进农产品的高质丰产具有重要作用。农药不仅在农业和保护林业领域应用广泛,同时对调节水质、促进水产养殖的高产性能也发挥了重要作用。随着我国农药产量和消费量的逐年增加,暴露于环境中的农药也随之增加,必然导致人类受到农药危害的风险增加;大多数农药的共同特点是其性质稳定、高毒性、生物聚集性、半衰期长<sup>[1,2]</sup>。通常农药的利用率低,大部分农药会残留在环境中,通过降水、地表径流、土壤淋溶等途径进入土壤和水体,从而破坏水生生态系统的平衡和生物多样性<sup>[3]</sup>。进入土壤和水体环境的农药在农作物、水生生物中得到蓄积,通过食物链进入人体,对人体健康造成极大威胁,如致癌性、破坏激素和酶调节以及慢性疾病等<sup>[2,4]</sup>;人类接触农药主要有 3 种方式<sup>[5]</sup>: 饮食摄入、皮肤接触和吸入受农药污染的空气,在环境中不断富集的农药残留最终进入人体(图 1)。

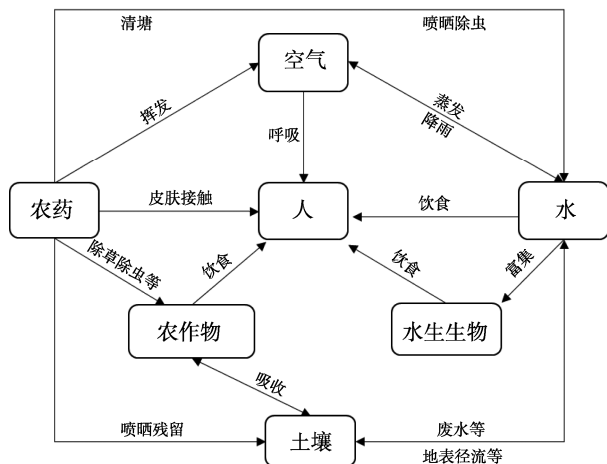


图 1 农药在环境中的富集过程

Fig. 1 Accumulation process of pesticides in the environment

目前,国内外已对食品或食物中的很多农药最大允许残留量(maximum residue limits, MRLs)作出明确规定。为了控制和监测残留物和污染物,已经开发了众多的检测分析方法。传统的检测技术包括液相色谱法<sup>[6]</sup>、液相色谱串联质谱法<sup>[7-10]</sup>、气相色谱串联质谱法<sup>[11-13]</sup>、酶联免疫吸附法<sup>[14,15]</sup>和毛细管电泳法<sup>[16]</sup>。近年来基于生物传感器的监测技术<sup>[17]</sup>和分子印迹技术<sup>[18]</sup>等也在农药残留检测研究领域被广泛关注。传统方法在低检测限下具有高灵敏度和选择

性等特点,但同时也伴随着耗费人力物力、前处理操作复杂、对检测人员技术水平要求较高等缺陷;新型的检测技术的兴起为药物残留研究提供了新的方向,在更加突出其优势的前提下,还可克服高成本、操作繁复等缺点;但此新技术在多种类多残留检测方法中还有一定局限,还需进一步研究。

本研究对水环境和农产品的农药残留检测中常用的前处理方法,以及传统分析技术和新型的检测手段进行了综述,并对比了几种不同的前处理技术的优缺点,总结了监测分析技术的最新动态,分析了新技术的应用前景,并对这一领域当前存在的问题、挑战和未来的发展进行了阐述,以期为该领域的深入研究工作提供参考,为我国农产品和水体中农药残留监管的相关标准和法规的制定与完善提供支持。

## 2 样品前处理方法

### 2.1 液-液萃取

液-液萃取(liquid-liquid extraction, LLE)是指一种溶剂提取和再分配的过程,通常是用有机溶剂与水溶液萃取,利用物质在两相的溶解性差异实现分离。目前常用的萃取剂有正己烷、乙酸乙酯、卤代烃等。仇秀梅等<sup>[19]</sup>将液液萃取与气相色谱串联电子捕获检测器结合,应用到地下水中的 16 种有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)检测,检出限(limit of detection, LOD)低至 0.6~1.5 ng/L,加标回收率为 80.1%~109.0%,检出限低且富集倍数高。经过不断的发展,液液萃取衍生出了盐析辅助均相液液萃取(salting-out homogeneous liquid-liquid extraction, SHLLE)<sup>[20,21]</sup>、分散液液微萃取(dispersive liquid-liquid micro-extraction, DLLME)<sup>[22-24]</sup>、空气搅拌液液微萃取(air-agitated liquid-liquid micro-extraction, AALLME)<sup>[23]</sup>,以及将其与固相萃取相结合的技术等,这些萃取技术在近几年的农产品、水体和酒中农药残留检测方面得到了广泛的应用。Farajzadeh 等<sup>[23]</sup>对比了空气搅拌液液微萃取和分散液液微萃取 2 种前处理方法,建立了气相色谱法和火焰离子化检测(gas chromatography-flame ionization detection, GC-FID)分析水样中三唑类农药的分析方法。在最佳条件下, AALLME-GC-FID 和 DLLME-GC-FID 获得的检出限分别为 0.20~1.1 ng/mL 和 1.9~5.9 ng/mL; 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD,  $n=5$ )分别为 1%~4% 和 3%~5%; 加标回收率分别为 92%~105% 和 92%~104%。2 种前处理方法操作简便、高效、环境友好、富集倍数高。

## 2.2 固相萃取

固相萃取(solid phase extraction, SPE)方法已广泛用于提取包括农药化合物在内的污染物。其原理是将目标物吸附到固体吸附剂上,再通过合适的有机溶剂洗脱下来,样品净化和富集一次完成,因此吸附材料的选择十分重要。宋伟等<sup>[25]</sup>以 HLB 为固相萃取吸附材料,利用气相色谱-质谱联用技术同时分析河水和海水中的 87 种农药残留,在最优条件下,方法检出限为 0.1~6.6 ng/L;以河水和海水为基底,加标浓度为 5 ng/L 和 20 ng/L 时,90%以上的目标农药回收率为 60%~120%,RSD( $n=4$ )为 0.01%~9.7%。该法已成功应用于福建江河口区表层水样的多种类农药的风险监测,有 20 种化合物被检出。

近几年,新型的吸附材料也逐渐受到关注,如功能化的石墨烯材料等。Liu 等<sup>[26]</sup>基于 MOF-199 功能化的磁性氧化石墨烯固相萃取吸附剂,配合 HPLC-MS/MS 测定水中三唑类农药,在优化的条件下,5 种农药的检出限为 0.05~0.1  $\mu\text{g/L}$ ;加标回收率为 72.3%~91.53%,RSD 为 1.5%~9.1%。相比传统的吸附材料,新型材料的前处理具有操作更方便,选择性更好;但灵敏度还有待提升,同时稳定性差异和成本都将成为新型材料急需解决的问题。

## 2.3 QuEChERS 提取法

2003 年,Anastassiades 等<sup>[27]</sup>首次提出了 QuEChERS 方法,其原理是样品经过有机相提取,用盐除水和快速净化,再结合分散固相萃取材料 PSA 去除基质干扰。因其操作简便,大大节省前处理时长,有效去除多种杂质对分析物的干扰等诸多优势,在农药残留分析中应用广泛。Golge 等<sup>[4]</sup>用乙腈提取,结合分散固相萃取进行净化,建立了 LC-MS/MS 方法分析橙子中的 115 种农药残留。运用改进后的 QuEChERS 样品前处理方法,所测得目标分析物的检

测限和定量限(limit of quantitation, LOQ)范围分别为 1.0~11.0  $\mu\text{g/kg}$  和 2.0~30.0  $\mu\text{g/kg}$ ,RSD<19%,回收率达到 81.7%~111%。近年来石墨烯在各个领域引起了研究热潮,Luo 等<sup>[28]</sup>将磁性石墨烯用作改进 QuEChERS 方法的吸附剂,用于测定烟草中的有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)残留;通过与在线凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)-气相色谱-串联质谱偶联分析得出了最佳的实验条件。在最优条件下,26 种 OCPs 残留物的 LOD 为 0.01275~3.150 ng/g,所有目标物的  $r^2>0.9985$ ;日内和日间精密密度分别小于 11.1%和 15.0%,加标回收率在 64%~126%的范围内。

## 2.4 其他方法

Han 等<sup>[29]</sup>开发了一种基于多壁碳纳米管(multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs)的简单快速的多重过滤净化方法(multiplug filtration cleanup, m-PFC),主要原理是将优化的 MWCNTs 复合净化材料填入柱管中,柱管与注射器相连,通过反复抽拉注射器活塞达到多次净化的目的。将该方法用于测定水稻、小麦和玉米中的 124 种农药残留,检测限为 0.1~1.3  $\mu\text{g/kg}$ ,所有基质中农药的定量限为 0.2~4.3  $\mu\text{g/kg}$ 。大多数农药的回收率在 70%至 120%之间( $n=5$ ),RSD<20%。研究表明,与分散固相萃取法相比,m-PFC 法具有更优的净化效果、更好的操作性和更高的工作效率,在快速分析方向具有较好的应用前景。

除上述前处理方法外,还有其他微萃取方法,如连续流微萃取(continuous-flow microextraction, CFME)和滴流-微萃取(continuous sample drop flow-microextraction, CSDF-ME)。为了更清晰地了解样品前处理的特点及优缺点,对每种样品前处理方法进行了总结,并将总结结果列于表 1。

表 1 农药残留常用的提取净化方法  
Table 1 Extraction and purification methods for pesticide residue detection

前处理方法	检测基质	农药种类	净化材料	检测仪器	优点	缺点	
液液萃取	LLE	地下水	OCPs	无	GC-ECD <sup>[19]</sup>	操作简单、准确可靠	
	SHLLE	蜂蜜	新烟碱类	无	HPLC-MS/MS <sup>[21]</sup>	提取净化一体化	溶剂耗量大
	DLLME	甘蓝	拟除虫菊酯类	无	GC <sup>[24]</sup>	适于不同的仪器分析	耗时耗力
	AALLME	水	三唑类	无	GC-FID <sup>[23]</sup>	对各类农药均适用	
固相萃取	河水、海水	多残留	HLB	GC-MS <sup>[25]</sup>	净化效果好	前处理操作繁杂 需有机溶剂提取	
	水	三唑类	磁性石墨烯	HPLC-MS/MS <sup>[26]</sup>	稳定性好		
	鱼类	OCPs	NH <sub>2</sub> 柱	LC-MS/MS <sup>[30]</sup>	适用范围广		
	橙子	多残留	PSA	LC-MS/MS <sup>[4]</sup>	适于不同极性目标物		
QuEChERS 提取法	坚果	多残留	PSA+C <sub>18</sub> +HLB	UPLC-MS/MS <sup>[31]</sup>	操作简单	富集能力不足	
	烟草	OCPs	磁性石墨烯	GPC-GC-MS <sup>[28]</sup>	快速提取净化		
	食品	多残留	C <sub>18</sub> +PSA+GCB	LC-Q-TOF-MS <sup>[32]</sup>			
其他方法	m-PFC	农作物	多残留	MWCNTs	GC-MS/MS <sup>[29]</sup>	易于操作	净化材料制备复杂
	CFME	蔬菜	OCPs	无	GC-MS <sup>[33]</sup>	快速高效	方法稳定性不足
	CSDF-ME	果汁	三嗪类	无	HPLC <sup>[34]</sup>	环境友好	耗时长等

### 3 检测技术

#### 3.1 液相色谱法和液相色谱-串联质谱法

目前,质谱检测器、荧光检测器、紫外检测器、二极管阵列检测器等检测器与液相色谱联用应用到农药残留分析已十分成熟。程盛华等<sup>[35]</sup>提出了在线柱后衍生和高效液相色谱法测定蔬菜中 6 种氨基甲酸酯类农药,利用荧光检测器测得 6 种农药的检出限为 0.5~3.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,方法回收率可达到 86.4%~103.0%。紫外检测器因其灵敏度高,选择性好,受干扰小而应用广泛,但在多残留分析的研究很受限;而质谱检测器在高灵敏度、选择性好的基础上,凭借可实现化合物的准确性的优势在农药分析领域占据了主体。李凌云等<sup>[36]</sup>采用超高效液相色谱-串联质谱技术快速分析蔬菜中 248 种农药残留,采用了 ESI 正负电离和多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式对农药残留进行定性和定量分析。98%以上的农药回收率范围为 63.0%~126.4%,RSD 在 0.5%~26.7%之间,LOQ 为 0.001~0.030  $\text{mg}/\text{kg}$ 。

高分辨质谱技术(high resolution mass spectrometry, HRMS)可获取目标化合物母离子和子离子的精确质量数,与色谱技术联用,同时实现了分析物的准确性确证和定量分析,在分析生物大分子和多残留检测中发挥了重要作用。潘孝博等<sup>[32]</sup>改进了 QuEChERS 前处理方法,结合液相色谱-四极杆串联飞行时间质谱技术,建立了食品中 249 种农药残留的筛查方法。建立了一级精确质量和二级碎片离子质谱数据库,并对 11 种典型食品的基质效应进行考察。249 种化合物线性关系良好( $r^2>0.99$ ),方法定量限为 10~100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,在 11 种蔬菜中 3 个添加水平的平均回收率范围分别为 23.2%~133.2%, 35.6%~137.6% 和 38.7%~140.2%,RSD 在 1.3%~19.2%范围内( $n=6$ )。Del 等<sup>[37]</sup>对比了 LC/Q-Orbitrap MS 和 LC-QqQ MS/MS 2 种技术筛查食品中的 139 种农药,在优化后的最佳仪器条件下,绝大多数化合物可以被确证,茶叶因其基质复杂确证农药数量欠佳,表 2 给出了不同基质中确证化合物的比例。

表 2 不同食品基质中筛查确证化合物的比例(%)<sup>[37]</sup>  
Table 2 Percentage of identified compounds in screening of pesticides in different food samples(%)<sup>[37]</sup>

加标浓度/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	土豆	辣椒	桔子	绿茶
10	97	95	89	86
50	97	96	95	94
100	99	98	98	96
500	99	98	99	98

#### 3.2 气相色谱法和气相色谱-串联质谱法

气相色谱适用于挥发性或半挥发性物质的痕量分析,与液相色谱具有互补优势,常见的气相色谱检测器有电子捕获检测器(electron capture detector, ECD)、氢火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)、质谱检测器、火焰光度检测器(flame photometric detector, FPD)等。其中 ECD 是气相色谱检测器中灵敏度最高的一种,尤其适合检测含氯的有机污染物。苏建峰等<sup>[38]</sup>针对茶叶中的 295 种农药残留建立了两种前处理方法,方法一采用乙酸乙酯均质和超声波提取,再用 Cleanert TPT 柱除去色素和极性杂质,GC-MS 进行分析;方法二在方法一的基础上,利用丙酮的亲水亲脂性使待测农药选择性转移,在超声提取后增加了丙酮去除茶多酚、蛋白质等杂质。在最佳条件下,方法的定量下限为 0.01~0.10  $\text{mg}/\text{kg}$ ,线性范围为 0.01~1.00  $\text{mg}/\text{L}$ , $r^2>0.99$ 。方法一的加标回收率为 51%~135%,RSD 为 3.7%~18%;方法二回收率为 68%~99%,RSD 为 3.5%~8.2%。Farina 等<sup>[39]</sup>采用气相色谱结合电子捕获检测器(GC-ECD)开发了一种简单灵敏的分析方法,并对多种叶类蔬菜中 15 种农药残留进行定量分析。研究表明,所有目标化合物的 LOD 范围为 0.02~4.5  $\text{ng}/\text{g}$ ,定量限范围为 0.2~45  $\text{ng}/\text{g}$ ;平均回收率在 60%~128%之间,RSD 为 0.2%~19.8%。

2014 年,He 等<sup>[40]</sup>基于 QuEChERS 的前处理方法结合气相色谱-串联质谱技术建立了谷物中 219 种农药的高通量多残留分析方法。该方法的定量限在 5~50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,线性范围为 2~200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,相关系数  $r^2>0.99$ ,不同加标水平下大多数农药回收率在 70%~120%( $n=6$ )范围内。Yang 等<sup>[41]</sup>利用 GC-FPD 结合优化的 QuEChERS 前处理方法测定广藿香及其产品中的有机磷农药,在最佳条件下,44 种农药的 LOD 和 LOQ 分别在 0.004~0.02  $\mu\text{g}/\text{mL}$  和 0.01~0.04  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内,平均回收率在 76.62%~113.7%之间。一系列气相色谱法的相关应用表明,气相色谱法在多残留的农药分析中,具有高通量、高灵敏度、高选择性和良好的分离特性等显著优势。

#### 3.3 免疫分析法

近年来,一种基于抗体-抗原的相互作用快速检测某类农药的方法——酶联免疫技术(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA),在现场筛选和大量样本的快速检测中成效显著;该方法灵敏度高、特异性强、仪器简单。2011 年,Wang 等<sup>[42]</sup>基于生物素和抗生物素蛋白之间的特异性反应产生的多酶系统,开发了一种生物素-亲和素扩增产的酶联免疫吸附试验方法,用于测定 O,O-二乙基有机磷农药。在最优条件下,抑制率与目标农药在 0.1~10000  $\mu\text{g}/\text{L}$  范围内线性关系良好。最大半抑制浓度(half maximal inhibitory concentration,  $\text{IC}_{50}$ )和检测限分别为 34  $\mu\text{g}/\text{L}$  和

0.0248  $\mu\text{g/L}$ , 加标样品的回收率在 70.1%~117.8%之间。相比常规生物测定和理化分析, 免疫分析法在分析大分子量的极性农药方面更准确可靠、方便快捷, 已经成为农药残留分析领域中最有发展和应用潜力的痕量分析技术之一。

### 3.4 毛细管电泳法

自 90 年代初, 毛细管电泳(capillary electrophoresis, CE)因其分离效率高、易于自动化和微型化等优势成为了气相色谱和高效液相色谱法的重要补充。Li 等<sup>[43]</sup>合成了一种选择性识别敌百虫的分子印迹聚合物, 将此聚合物作为仿生抗体, 开发了一种仿生免疫测定-毛细管电泳方法, 改进了敌百虫的检测灵敏度。在最佳条件下, 该方法的 LOD 和  $\text{IC}_{50}$  分别为 0.16  $\text{mg/L}$  和 0.13  $\mu\text{g/L}$ , 回收率为 78.8%~103%。CE 在农药多残留分析工作中也有所发展。Amelin 等<sup>[44]</sup>通过毛细管电泳分离和定量分析极性农药。采用 HLB 富集井水和饮用水中农药, 检出下限可达 0.2~1  $\mu\text{g/L}$ , 回收率为 80%~95%; 相对标准偏差不超过 10%。因 CE 存在检测限偏高的缺陷, 未来 CE 法或将向与其他高灵敏度的检测手段结合的方向发展。

### 3.5 光谱分析法

目前在农残分析应用较多的光谱检测有荧光光谱法、拉曼光谱法和近红外光谱法, 荧光光谱的关键技术是找到一种合适荧光猝灭剂或增强剂。程定玺等<sup>[45]</sup>在缓冲溶液中加入一定浓度的溴化十六烷基三甲基铵与曙红反应, 使得体系的荧光强度与有机磷农药的加入量呈线性关系。在优化条件下, 线性范围为 0.024~0.56  $\text{mg/L}$ , 检出限为 0.03  $\text{mg/L}$ 。该方法的回收率为 90.4%~100.4%, RSD 为 2.61%~4.14%。拉曼光谱是对与入射光频率不同的散射光谱进行分析以得到分子振动、转动方面信息, 并应用于分子结构研究的一种分析方法。近年来, 具有指纹图谱高能量分辨率和单分子水平检测灵敏度的表面增强拉曼光谱技术受到国内外广泛关注, 它通过在实际样品表面结合胶体金属颗粒, 将目标化合物的光谱行为增强数万甚至数百万倍, 以达到痕量分析的目的, 这在食品安全快检领域具有极大的应用前景<sup>[46,47]</sup>。

### 3.6 新型检测技术

#### 3.6.1 生物传感器法

基于酶抑制原理的生物传感器分析技术在食品中单组分农药残留检测方面已有一定研究成果, 在此基础上, 多组分的同时测定成为此类方法的研究热点。近年不少研究者将纳米材料与生物传感器相结合, 不仅大大提高了灵敏度, 同时实现了多残留农药分析。Tao 等<sup>[48]</sup>合成了一维双金属 Pd@Au 核-壳纳米棒, 并用于构建高灵敏度的乙酰胆碱酯酶生物传感器, 用于检测有机磷农药。在最佳条件下, 以对氧磷为模型, 抑制率与浓度成线性比例, 线性范围为 3.6~100  $\text{nmol/L}$ , 检测限为 3.6  $\text{pmol/L}$ 。在实际

样品分析的结果表明, 该生物传感器在灵敏度、重现性和稳定性好的方面实现了进一步的突破。

#### 3.6.2 分子印迹技术

用分子印迹聚合物(molecular imprinted polymers, MIPs)充当化学传感器的敏感传感材料的称为分子印迹聚合物传感器<sup>[49]</sup>, 这是目前分子印迹技术的一个热门研究方向。Chen 等<sup>[50]</sup>以一种有机磷农药的中间体(O, O'-二甲基硫代磷酰氯)为模板, 甲基丙烯酸为功能单体, 合成了一种新的 MIP。采用分子印迹固相萃取结合气相色谱法测定蔬菜中有机磷农药残留, 结果表明, 5 种农药的富集系数达到 36~452 倍, RSD( $n=5$ )为 1.59%~4.07%; 在莴苣中的加标回收率范围为 87.48%~97.85%。基于 MIPs 的传感器在稳定性、可回收性等方面具有极大优势, 也因此药物残留分析领域应用前景潜力巨大。然而, MIPs 也面临着理论研究不足、新型 MIPs 研究不足和 MIPs 应用于实际检测的研究不足等问题<sup>[51]</sup>。

#### 3.6.3 微流控技术

一种将样品制备、反应、分离、检测等基本操作单元集成到微型芯片的分析技术——微流控芯片技术, 逐渐成为研究热点<sup>[52]</sup>。叶嘉明等<sup>[53]</sup>基于酶抑制原理结合光度分析方法, 研制一种预存储生化试剂的离心式微流控芯片。设计制作了一次性微流控 CD 芯片, 集成进样、反应及检测单元, 结合自行研制的便携式分析装置, 可以同时检测大批量样品的有机磷类和氨基甲酸酯类农药残留, 十分适用于现场的快速、高通量检测。研究表明: 相比传统农残快检技术, 微流控技术农残速测操作系统集成度高, 自动化程度高, 样品消耗量少, 同时检测灵敏度、重复性和准确性整体优于传统农残快速测定法。

## 4 总结与展望

传统的样品前处理技术存在着以下问题: 分离净化和富集能力不足; 操作繁琐, 耗时耗力, 效率低, 容易引入人为误差。然而在面向多样化的样品, 传统的前处理分析技术仍能表现出良好的方法稳定性, 这是目前众多新型样品前处理技术难以实现的, 也是新型技术发展面临的挑战。虽然目前在农产品中农药残留的检测技术和分析方法的研究已十分成熟, 但检测通量较小, 灵敏度较低, 分离能力不足和易导致环境污染是目前食品检测技术存在的主要问题。且当前国内的用药状况混乱, 滥用乱用现象依旧严重, 因此对农药残留监测技术的要求也会不断提高。

随着大众对食品安全意识的不断提高, 迫切需要高效、快捷、准确可靠的前处理和分析方法进行实时检测来快速排查农药风险, 以及及时地应对食品安全事件的出现。未来农药残留前处理技术将与新型材料相结合, 朝着微型化, 绿色化, 在线或自动化分析的趋势发展; 绿色质谱分析技术也将结合新型离子源, 朝着现场、便携方向

发展; 同时将这些新型前处理方法和分析技术应用到农药相关的水环境和土壤环境也十分有必要。开发高通量、高灵敏度、自动化、高效快捷的农药残留新型分析方法将是未来研究的热门方向。

### 参考文献

- [1] 华小梅, 江希流. 我国农药环境污染与危害的特点及控制对策 [J]. 环境科学研究, 2000, (3): 40–43.  
Hua XM, Jiang XL. Characteristics and control counter measures of pesticide pollution and its damage on environment in China [J]. Res Environ Sci, 2000, (3): 40–43.
- [2] Fenik J, Tankiewicz M, Biziuk M. Properties and determination of pesticides in fruits and vegetables [J]. TrAC Trends Anal Chem, 2011, 30(6): 814–826.
- [3] 何欣, 马扬帆, 赵红霞, 等. 固相萃取/高效液相色谱-串联质谱法同时检测环境水样中 24 种农药残留 [J]. 分析测试学报, 2017, 36(12): 1487–1493.  
He X, Ma YF, Zhao HX, *et al.* Simultaneous determination of 24 pesticide residues in environmental water using solid-phase extraction and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Inst Anal, 2017, 36(12): 1487–1493.
- [4] Golge O, Kabak B. Determination of 115 pesticide residues in oranges by high-performance liquid chromatography-triple-quadrupole mass spectrometry in combination with QuEChERS method [J]. J Food Comp Anal, 2015, 41: 86–97.
- [5] Samsidar A, Siddiquee S, Shaarani SM. A review of extraction, analytical and advanced methods for determination of pesticides in environment and foodstuffs [J]. Trends Food Sci Technol, 2018, 71: 188–201.
- [6] Wu QH, Zhou X, Li YM, *et al.* Application of dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography to the determination of carbamate pesticides in water samples [J]. Anal Bioanal Chem, 2009, 393(6–7): 1755.
- [7] Bursic V, Gorica V, Žarko I, *et al.* Development and validation of new multiresidue method for the determination of multiclass pesticide residue using LC-MS/MS in onions [C]. Proceedings of the International Symposium on Analytical and Environmental Problems, 2016.
- [8] 陈达炜, 高洁, 吕冰, 等. 超高效液相色谱-高分辨质谱法快速筛查土豆中的多种农药残留 [J]. 分析化学, 2014, 42(4): 579–584.  
Chen DW, Gao J, Lv B, *et al.* Rapid screening and confirmation of pesticide residues in potato by high-resolution benchtop q exactive LC-MS [J]. Chin J Anal Chem, 2014, 42(4): 579–584.
- [9] 孔聪, 周哲, 汪洋, 等. 超高压液相色谱串联高分辨质谱筛查渔用投入品中禁用药物 [J]. 分析化学, 2017, 45(2): 245–252.  
Kong C, Zhou Z, Wang Y, *et al.* Screening of chemical drugs in fishery inputs by ultrahigh performance liquid chromatography-orbitrap high resolution mass spectroscopy [J]. Chin J Anal Chem, 2017, 45(2): 245–252.
- [10] 刘芸, 丁涛, 廖雪晴, 等. 高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨率质谱法快速筛查中成药和保健食品中非法添加的 42 种化学药物 [J]. 分析化学, 2016, 44(3): 423–429.  
Liu Y, Ding T, Liao XQ, *et al.* Direct determination of 42 chemical drugs illegally added in herbal medicines and dietary supplement by high performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2016, 44(3): 423–429.
- [11] Andraščíková M, Hrouzková S, Cunha SC. Combination of QuEChERS and DLLME for GC-MS determination of pesticide residues in orange samples [J]. Food Addit Contam A, 2013, 30(2): 286–297.
- [12] 陈溪, 董振霖, 孙玉玉, 等. 气相色谱-串联质谱法检测大米中 20 种农药残留 [J]. 分析测试学报, 2016, 35(4): 394–399.  
Chen X, Dong ZL, Sun YY, *et al.* Determination of 20 kinds of pesticide residues in rice by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2016, 35(4): 394–399.
- [13] 孙晓杰, 郭萌萌, 王苏玥, 等. 分散固相萃取-在线凝胶色谱-气相色谱-质谱联用法快速检测紫菜中的农药多残留 [J]. 色谱, 2014, 32(10): 1124–1130.  
Sun XJ, Guo MM, Wang SY, *et al.* Rapid determination of pesticide multiresidues in porphyra by dispersive solid-phase extraction coupled with online gel permeation chromatography-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Chrom, 2014, 32(10): 1124–1130.
- [14] Yang J, Wang H, Jiang Y, *et al.* Development of an enzyme-linked immuno-sorbent assay (ELISA) method for carbofuran residues [J]. Molecules, 2008, 13(4): 871–881.
- [15] Morozova VS, Levashova AI, Eremin SA. Determination of pesticides by enzyme immunoassay [J]. J Anal Chem, 2005, 60(3): 202–217.
- [16] García-Ruiz C, Ivarez-Llamas G, Puerta A, *et al.* Enantiomeric separation of organophosphorus pesticides by capillary electrophoresis: Application to the determination of malathion in water samples after preconcentration by off-line solid-phase extraction [J]. Anal Chim Acta, 2005, 543(1): 77–83.
- [17] Sarkar T, Narayanan N, Solanki PR. Polymer-clay nanocomposite-based acetylcholine esterase biosensor for organophosphorous pesticide detection [J]. Int J Environ Res, 2017, 11(5–6): 1–11.
- [18] Garcia R, Cabrita MJO, Freitas AMC. Application of molecularly imprinted polymers for the analysis of pesticide residues in food-A highly selective and innovative approach [J]. Am J Anal Chem, 2011, 2(2): 16–25.
- [19] 仇秀梅, 董学林, 刘亚东, 等. 液液萃取—气相色谱法同时测定地下水中 16 种有机氯农药 [J]. 环境污染与防治, 2016, 38(11): 72–78.  
Qiu XM, Dong XL, Liu YD, *et al.* Simultaneous determination of 16 organochlorine pesticides in groundwater by liquid-liquid extraction/gas chromatography [J]. Environ Pollut Control, 2016, 38(11): 72–78.
- [20] 吕冰, 辛少颀, 陈达炜, 等. 盐析辅助液液萃取交联聚丙烯酰胺-靶向单一离子监测/高分辨质谱法测定蜂蜜中新烟碱类农药残留 [J]. 分析测试学报, 2018, 37(6): 639–645.  
Lv B, Xin SK, Chen DW, *et al.* Determination of neonicotinoid residues in honey by target single ion monitoring/high resolution mass spectrometry combined with salting-out assisted liquid-liquid extraction and PVPP cleanup [J]. J Inst Anal, 2018, 37(6): 639–645.
- [21] 王东, 侯传金, 赵尔成, 等. 盐析辅助均相液液萃取/分散固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法测定蜂蜜中新烟碱类农药残留 [J]. 分析测试学报, 2015, 34(6): 681–685.  
Wang D, Hou CJ, Zhao EC, *et al.* Determination of neonicotinoid residues in honey by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry combined with salting-out homogeneous liquid-liquid extraction and dispersive solid-phase extraction [J]. J Inst Anal, 2015,

- 34(6): 681–685.
- [22] 崔淑敏, 王卫平, 缪吉根, 等. 分散液液微萃取技术在气相色谱法测定农药残留量中的应用 [J]. 理化检验(化学分册), 2013, 49(8): 1011–1016.
- Cui SM, Wang WP, Miao JG, *et al.* Application of dispersive liquid-liquid micro-extraction to GC-determination of residual amounts of pesticides [J]. *Phys Test Chem Anal B*, 2013, 49(8): 1011–1016.
- [23] Farajzadeh MA, Mogaddam MR, Aghdam AA. Comparison of air-agitated liquid-liquid microextraction technique and conventional dispersive liquid-liquid micro-extraction for determination of triazole pesticides in aqueous samples by gas chromatography with flame ionization detection [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1300: 70–78.
- [24] 夏英, 张澜, 赵尔成, 等. 分散固相萃取/分散液液微萃取-气相色谱法测定甘蓝中的拟除虫菊酯类农药残留[J]. 分析测试学报, 2014, 33(2): 192–196.
- Xiao Y, Zhang L, Zhao EC, *et al.* Determination of pyrethroid residue in cabbage by gas chromatography combined with dispersive solid-phase extraction and dispersive liquid-liquid extraction [J]. *J Inst Anal*, 2014, 33(2): 192–196.
- [25] 宋伟, 林姗姗, 孙广大, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱联用同时测定河水和海水中 87 种农药[J]. 色谱, 2012, 30(3): 318–326.
- Song W, Lin SS, Sun GD, *et al.* Simultaneous determination of 87 pesticides in river water and seawater using solid phase extraction - gas chromatography - mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(3): 318–326.
- [26] Liu G, Li L, Huang X, *et al.* Determination of triazole pesticides in aqueous solution based on magnetic graphene oxide functionalized MOF-199 as solid phase extraction sorbents [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2018, 270: 258–264.
- [27] Anastassiades M, Lehota SJ, Stajnbaher D, *et al.* Fast easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning, “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce [J]. *J AOAC Int*, 2003, 86(2): 412–431.
- [28] Luo YB, Li X, Jiang XY, *et al.* Magnetic graphene as modified quick, easy, cheap, effective, rugged and safe adsorbent for the determination of organochlorine pesticide residues in tobacco [J]. *J Chromatogr A*, 2015, 1406: 1–9.
- [29] Han Y, Song L, Zou N, *et al.* Rapid multiplug filtration cleanup method for the determination of 124 pesticide residues in rice, wheat, and corn [J]. *J Sep Sci*, 2017, 40(4): 878–884.
- [30] Gan J, Lv L, Peng J, *et al.* Multi-residue method for the determination of organofluorine pesticides in fish tissue by liquid chromatography triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2016, 207: 195–204.
- [31] 董亚蕾, 刘文婧, 曹进, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定坚果中 38 种农药残留[J]. 分析化学, 2017, 45(9): 1397–1404.
- Dong YL, Liu WJ, Cao J, *et al.* Determination of 38 kinds of pesticide residues in nuts by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2017, 45(9): 1397–1404.
- [32] 潘孝博, 伊雄海, 时逸吟, 等. 液相色谱-高分辨飞行时间质谱法快速筛查食品中香港规例农药残留[J]. 分析化学, 2016, 44(7): 1125–1132.
- Pan XB, Yi XH, Shi YY, *et al.* Rapid screening and confirmation of residue compounds in foods from regulation of pesticides in HongKong by liquid chromatography coupled with high resolution quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2016, 44(7): 1125–1132.
- [33] Wu L, Hu M, Li Z, *et al.* Dynamic microwave-assisted extraction combined with continuous-flow microextraction for determination of pesticides in vegetables [J]. *Food Chem*, 2016, 192: 596–602.
- [34] Ahmadi-Joubari T, Pasdar Y, Pirsahab M, *et al.* Continuous sample drop flow-microextraction followed by high performance liquid chromatography for determination of triazine herbicides from fruit juices [J]. *Anal Methods*, 2017, (6): 980–985.
- [35] 程盛华, 唐斌, 郑龙, 等. 在线柱后衍生-荧光检测-高效液相色谱法测定果蔬中残留氨基甲酸酯农药 [J]. 理化检验(化学分册), 2010, 46(7): 816–819.
- Cheng SH, Tang B, Zhen L, *et al.* HPLC determination of residual carbamate pesticides in fruits and vegetables with on-line post-column derivatization and fluorescence detection [J]. *Phys Test Chem Anal B*, 2010, 46(7): 816–819.
- [36] 李凌云, 许晓敏, 林桓, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速检测蔬菜中 248 种农药残留[J]. 色谱, 2016, 34(9): 835–849.
- Li LY, Xu XM, Lin H, *et al.* Rapid detection of 248 pesticide residues in vegetables by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2016, 34(9): 835–849.
- [37] Gomez-Ramos M, Rajski L, Heinzen H, *et al.* Liquid chromatography orbitrap mass spectrometry with simultaneous full scan and tandem MS/MS for highly selective pesticide residue analysis [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2015, 407(21): 6317–6326.
- [38] 苏建峰, 钟茂生, 陈晶, 等. 气相色谱-质谱法与气相色谱法测定茶叶及茶叶加工品中 295 种农药多残留[J]. 分析测试学报, 2015, 34(6): 625–638.
- Su JF, Zhong MS, Chen J, *et al.* Multi-residue determination of 295 pesticides in tea and its products by gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography [J]. *J Instrum Anal*, 2015, 34(6): 625–638.
- [39] Farina Y, Abdullah MP, Bibi N, *et al.* Determination of pesticide residues in leafy vegetables at parts per billion levels by a chemometric study using GC-ECD in Cameron Highlands, Malaysia [J]. *Food Chem*, 2017, 224: 55–61.
- [40] He Z, Wang L, Peng Y, *et al.* Multiresidue analysis of over 200 pesticides in cereals using a QuEChERS and gas chromatography-tandem mass spectrometry-based method [J]. *Food Chem*, 2015, 169: 372–380.
- [41] Yang Y, Kong W, Zhao L, *et al.* A multiresidue method for simultaneous determination of 44 organophosphorous pesticides in Pogostemon cablin and related products using modified QuEChERS sample preparation procedure and GC-FPD [J]. *J Chromatogr B*, 2015, 974: 118–125.
- [42] Wang L, Zhang LJ, Lv W, *et al.* Determination of organophosphorus pesticides based on biotin-avidin enzyme-linked immunosorbent assay [J]. *Chin J of Anal Chem*, 2011, 39(3): 346–350.
- [43] Li J, Lu J, Qiao X, *et al.* A study on biomimetic immunoassay-capillary electrophoresis method based on molecularly imprinted polymer for determination of trace trichlorfon residue in vegetables [J]. *Food Chem*, 2017, 221: 1285–1290.
- [44] Amelin VG, Bol'shakov DS, Tretyakov AV. Separation and quantification

- of polar pesticides in well, surface, and drinking water by capillary electrophoresis [J]. *J Anal Chem*, 2012, 11: 904–924.
- [45] 程定玺, 赵亚鹏, 左国强. 荧光光谱法测定有机磷农药残留量 [J]. *理化检验(化学分册)*, 2010, 46(6): 645–647.  
Cheng DX, Zhao YP, Zuo GQ. Determination of residual amount of organophosphorus pesticides by fluorospectrophotometry [J]. *Phys Test Chem Anal B*, 2010, 46(6): 645–647.
- [46] Furini LN, Constantino CJL, Sanchez-Cortes S, *et al.* Adsorption of carbendazim pesticide on plasmonic nanoparticles studied by surface-enhanced Raman scattering [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2016, 465: 183–189.
- [47] Shi G, Wang M, Zhu Y, *et al.* Synthesis of flexible and stable SERS substrate based on Au nanofilms/cicada wing array for rapid detection of pesticide residues [J]. *Opt Commun*, 2018, 425: 49–57.
- [48] Tao L, Song D, Li Y, *et al.* Bimetallic Pd@Au nanorods based ultrasensitive acetylcholinesterase biosensor for determination of organophosphate pesticides [J]. *Sens Actuators B*, 2018, 255: 2575–2581.
- [49] 颜朦朦, 赵风年, 余永新, 等. 基于纳米材料的分子印迹技术研究进展 [J]. *分析试验室*, 2018, 37(5): 607–613.  
Yan MM, Zhao FN, She YX, *et al.* Advance of molecularly imprinted technology based on nanomaterials [J]. *Chin J Anal Lab*, 2018, 37(5): 607–613.
- [50] Chen J, Zhang WT, Shu Y, *et al.* Detection of organophosphorus pesticide residues in leaf lettuce and cucumber through molecularly imprinted solid-phase extraction coupled to gas chromatography [J]. *Food Anal Methods*, 2017, 10: 3452–3461.
- [51] 雷鹏程, 钟李平, 李鑫浩, 等. 分子印迹纳米荧光探针检测莠去津 [J]. *分析试验室*, 2016, 35(5): 576–580.  
Lei PC, Zhong LP, Li XH, *et al.* Molecularly imprinted polymer coated quantum dots as fluorescence probe for detection of atrazine in water samples [J]. *Chin J Anal Lab*, 2016, 35(5): 576–580.
- [52] 董亮, 霍丹群, 周军, 等. 微流控芯片在食品安全分析中的应用进展 [J]. *分析测试学报*, 2015, 34(4): 483–487.  
Dong L, Huo DQ, Zhou J, *et al.* Progress on application of microfluidic chip in food safety analysis [J]. *J Instrum Anal*, 2015, 34(4): 483–487.
- [53] 叶嘉明, 邵佳美, 杨平, 等. 用于农残快速检测的离心式微流控芯片研制 [J]. *食品科学*, 2017, 38(12): 292–297.  
Ye JM, Shao JM, Yang P, *et al.* Fabrication and application of centrifugal microfluidic chip for rapid detection of pesticide residues [J]. *Food Sci*, 2017, 38(12): 292–297.

(责任编辑: 武英华)

## 作者简介



王守英, 硕士研究生, 主要研究方向为水产品农药残留筛查及方法开发。  
E-mail: magnolia7319@163.com



孔聪, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为水产品质量安全及风险评估。  
E-mail: kongcong@gmail.com



于慧娟, 硕士, 研究员, 主要研究方向为水产品质量安全管理与检测。  
E-mail: xdyh-7@163.com