

植物源性食品中有机磷农药残留检测前处理 技术的研究进展

李雯雯¹, 王 岩^{1*}, 王盛男¹, 刘丹竹¹, 曲颖超¹, 肖 尧²

(1. 赤峰市农牧科学研究院, 赤峰 024031; 2. 赤峰海关综合技术服务中心, 赤峰 024031)

摘 要: 有机磷农药残留是重要的食品安全问题之一, 有必要对食品中的有机磷农药进行监测。但植物源性食品成分复杂, 进行有机磷农药检测前必须通过前处理进行提取和纯化。因此选择高效的有机磷农药残留前处理技术是非常重要的环节, 已经成为当前研究者关注的重点。本文总结了有机磷农药分析的前处理方法的原理以及应用, 包括传统提取法、加速溶剂萃取法、固相萃取法、QuEChERS 法, 介绍了有机磷农药的快速检测方法, 包括分子印迹技术、酶抑制法、纳米材料富集法, 并展望了对植物源性有机磷前处理技术的发展趋势。

关键词: 有机磷; 前处理方法; 植物源性食品

Research progress of pretreatment technology for detection of organophosphorus pesticide residues in plant-derived foods

LI Wen-Wen¹, WANG Yan^{1*}, WANG Sheng-Nan¹, LIU Dan-Zhu¹,
QU Ying-Chao¹, XIAO Yao²

(1. Chifeng Academy of Agriculture and Animal Husbandry, Chifeng 024031, China;

2. Chifeng Customs Comprehensive Technical Service Center, Chifeng 024031, China)

ABSTRACT: Organophosphorus pesticide residue is one of the important food safety problems, it is necessary to monitor the organophosphorus pesticide in food. However, the composition of plant-derived food is complex, and it must be extracted and purified through pretreatment before testing for organophosphorus pesticides. Therefore, the selection of efficient pretreatment techniques for organophosphorus pesticide residues is a very important link, which has become the focus of current researchers. This article summarized the principles and applications of pretreatment methods for the organophosphorus pesticides analysis, including traditional extraction, accelerated solvent extraction, solid phase extraction, QuEChERS, and introduced rapid detection methods for organophosphorus pesticides, including molecular imprinting technology, enzyme inhibition method, nanomaterial enrichment method, and prospected the plant-derived organophosphorus before the development trend of treatment technology.

KEY WORDS: organophosphorus pesticide; pretreatment methods; plant-derived food

基金项目: 农业基础性长期性科技工作国家农业环境数据中心观测监测任务书(ZX03S0509)、农业基础性长期性科技工作国家土壤质量数据中心观测监测任务书(ZX02S050900)、赤峰市“玉龙英才”工程

Fund: Supported by Basic and Long-Term Agricultural Science and Technology Work Observation and Monitoring Tasks of the National Agricultural Environment Data Center (ZX03S0509), Agricultural Basic Long-Term Scientific and Technological Work National Soil Quality Data Center Observation and Monitoring Task (ZX02S050900), Chifeng City's "Yulong Talent" Project

***通讯作者:** 王岩, 博士, 副研究员, 主要研究方向为农业面源污染防治研究。E-mail: 309788934@qq.com

***Corresponding author:** WANG Yan, Ph.D, Associate Professor, Chifeng Academy of Agriculture and Animal Husbandry, Chifeng 024031, China. E-mail: 309788934@qq.com

1 引言

植物在生长过程中,为了避免害虫的危害,需使用农药来提高产量。农药的不断使用,致使人们开始关注植物源性食品的安全问题。常用的农药包括有机磷、氨基甲酸酯、有机氯、三唑醇等,其中,有机磷农药(organophosphorus pesticide, OPPs)是一种常用的神经性毒剂,对于害虫的作用的方式是抑制靶标害虫体内乙酰胆碱酯酶的活性,害虫体内组织中的乙酰胆碱积累过多导致代谢紊乱,最后害虫器官功能发生障碍。有机磷农药是典型的酶毒剂,它不仅可以通过消化道进入体内,还通过皮肤和呼吸道,从而导致中毒。因此,有机磷农药残留检验是食品安全的重要组成部分^[1-5]。有机磷农药一般是指含磷元素的有机化合物农药,绝大多数为杀虫剂,如常用的对硫磷、内吸磷、马拉硫磷、乐果、敌百虫及敌敌畏等,其结构式中 R_1 、 R_2 多为甲氧基(CH_3O-)或乙氧基(C_2H_5O-); Z 为氧(O)或硫(S)原子, X 为烷氧基、芳氧基或其他取代基团。我国对有机磷农药在粮食、蔬菜及水果等植物源性食品中的应用也做了相关的规定,农业农村部发布了GB 2763-2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[6],该标准增加了2967项农药最大残留限量,将草铵膦等12种农药的部分限量值由临时值改为正式限量,对蔬菜中的甲胺磷最大残留限量规定为0.05 mg/kg,蔬菜中甲基对硫磷的最大限量为0.02 mg/kg,蔬菜中甲拌磷的最大残留限量为0.01 mg/kg。

样品的前处理是农药残留检测的重要环节,对检测结果的准确性和可靠性起着至关重要的作用,如果前处理方法选择不当,会对仪器造成一定的影响,例如:污染色谱柱和检测器,使检测效果降低。农药残留检测属于痕量分析,需要提高检测方法的灵敏度,从而才可通过仪器检测出准确的结果。因此加强对有机磷农药残留的检测,对保障人类健康有着重要意义。本文综述了植物源性食品中有机磷检测前处理分析技术,并介绍了有机磷农药检测技术的研究情况,为相关领域科研工作者提供借鉴。

2 有机磷检测前处理技术

2.1 提取方式

2.1.1 传统提取方法

有机磷农药分子大多数为中等极性分子,根据相似相容的原理,提取有机磷农药残留的有机溶剂一般有丙酮、乙腈、丙酮和正己烷混合溶液。乙腈的极性较强,在实验室检测中较为普遍使用。石油醚具有麻醉的作用,对人体危害较大。二氯甲烷属于极性分子,它的极性比乙腈小,且毒性较大,沸点较低。丙酮和乙腈的水溶性相差不大,但丙酮的溶解能力较低、毒性大、易挥发。综上所述因素,实验室一般选择乙腈作为提取剂^[7]。王树奇^[8]在研

究不同有机溶剂对有机磷农药的提取效果中,选择乙腈、乙酸乙酯、丙酮和正己烷混合有机溶剂的效果,用乙腈提取蔬菜中有机磷时,样品加标回收率在80.25%~120.69%,精密度在1.02%~15.26%,而用乙酸乙酯提取蔬菜中有机磷时,样品加标回收率在60.26%~129.36%,精密度在1.26%~20.36%,通过数据得知,乙酸乙酯提取的回收率和精密度的实验数据波动较大,因此,选择乙腈为提取剂。

提取的方式是利用提取液,将目标化合物溶解,然后从基质中有效分离。常用的提取方式有超声提取法、匀浆法、涡旋法、浸泡法、索氏提取法、机械振荡法。浸泡法需要较长的时间,不需要太高的技术支持,但检测的精度不够,适合一些要求度较低的检测。匀浆法和涡旋法适合样品数量较少的检测,而索氏提取法所用的溶剂适中,但是比较费时,通过表1可知,超声和机械振荡法适合检测时间相对适中,样品数量多,提取的效率高^[9]。传统的提取方法操作简单,人员设备要求不高,目前依然在实验室中普遍使用。

2.1.2 加速溶剂萃取法

1995年,Richter等^[10]提出了加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE)也称为加压萃取、高压溶剂萃取、高压热溶剂萃取、高温高压溶剂萃取等。其原理是通过升高温度(50~200 °C)和压力(10.3~20.6 MPa)增加物质溶解度和溶质扩散效率,提高有机溶剂对固体、半固体样品的萃取效率。该方法已被美国国家环保局列为3545号标准方法^[11]。王昭妮等^[12]利用加速溶剂萃取-毛细管气相色谱法测定小麦粉中21种有机磷农药残留的研究,准确称取小麦粉5.00 g,硅藻土1.00 g倒入研钵中研磨成100~200目(150~75 μm),装入萃取池中,取样品萃取,系统压力10 MP(1500 psi),萃取温度100 °C,加热时间5 min,静态时间5 min,溶剂丙酮/正己烷(1:1, V:V),冲洗体积60%,循环2次,氮气吹扫60 s,样品加标平均回收率在74.3%~121.7%,检出限(limit of detection, LOD)在0.01~0.05 mg/kg,该法简便、快速、灵敏,准确各项技术指标均满足农药残留检测的要求。加速溶剂萃取法的优点是有机溶剂用量少,基体影响小,使用方便且自动化程度高,与传统提取方式相比,减轻了人员的工作量。

2.2 净化方式

2.2.1 固相萃取法

固相萃取法(solid-phase extraction, SPE)是80年代中期发展起来的一种样品预处理技术,通过固相萃取柱的填料对样品中待测物质和杂质吸附作用,从而进行分离和净化的检测方法,已被广泛使用在农残药品残留的检测,表2概括了近几年有机磷农药检测利用SPE前处理方法技术。由于植物源性食品中含有色素,郭有哲等^[19]研究黄瓜中有机磷检测,实验中加入活性炭对色素进行处理,但是,由于活性炭对有机磷农药的吸附不可逆转,活性炭的加入

量越大,回收率越高。因此应选择适量加入活性炭,再保护气相色谱柱和进样口衬管的同时,也可获得较高的回收率。Xu 等^[20]建立了一种固相萃取前处理方法,提取蔬菜中有机磷农药,选择 GCB/PSA 萃取柱,吸附样品中有机磷农药后,用乙腈-甲苯(3:1,V:V)洗脱目标化合物,然后将提取物质直接竞争酶联免疫法,该方法会降低基质效应的影响,回收率在 62.5%~131.7%。黄芬等^[21]对固相萃取小柱进行了筛选,分别选择 C₁₈ 柱、ENVI-CARB、Carb/NH₂ 和 LC-NH₂ 固相小柱对样品净化的效果,其中 ENVI-CARB 柱的净化效果最佳,而 LC-NH₂ 柱在洗脱过程中要使用毒性较大的甲苯才能到达洗脱效果。闫震等^[22]对 GB/T 20769-2008《水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》^[23]进行了改进,选择 TPS 柱、PC/NH₂、NH₂、PSA+C₁₈ 为固相萃取柱,对比了不同净化柱对不同基质的净化效果的影响,分别研究 4 种萃取柱对韭菜、姜、番茄、苹果基质的影响,结果发现,韭菜的这类色谱含量较高且复杂的基质,选择 TPS 柱;对于姜,用 PC/NH₂ 柱净化;番茄用 NH₂;苹果中色素含量不高,选择 PSA+C₁₈ 柱。该研究中,辛硫磷的回收率为 75%~102%。李亚波等^[24]在研究蔬菜中 22 种有机磷类农药中,选择 Envi-18 柱和 Carb/NH₂ 柱双重净化,石墨炭黑

(Carb)有效去除样品中的色素,氨基(NH₂)去除脂肪酸、糖类、果酸等,Envi-18 柱具有较高的含碳量,提高样品的提取率。固相萃取法净化可以去除色素和杂质,检测样品的回收率高,重现性好。但是,萃取柱的价格较贵,对科研经费要求较高。

2.2.2 QuEChERS 法

QuEChERS(quick、easy、cheap、effective、rugged、safe),是近年来国际上最新发展起来的一种用于农产品检测的快速样品前处理技术,由美国农业部 Anastassiades 教授等于 2003 年开发的,它利用乙腈在样品中的浸泡后,加入无水硫酸镁分层,再加入 PSA 吸附剂进行萃取。该方法简便、安全、快速等特点,普遍用于农药和兽药残留的检测^[25-28]。Lehotay 等^[29]在 2005 年进行验证,对此方法进行改进,选择了乙酸盐缓冲液体系,该方法成为 2007 年被美国官方分析方法。2008 年,欧盟发布了其官方分析方法 EN15662,选择弱酸性的柠檬酸为缓冲盐提取体系^[30],钟志凌等^[2]研究蔬菜中有机磷类检测,基于 QuEChERs 净化,考察了 2 种体系(氯化钠盐析和乙酸盐缓冲体系)的提取净化效果,结果发现,在乙酸盐缓冲体系中,有机磷农药残留更加稳定。验证了 lehotay^[29]方法的稳定性。表 3 总结了应用 QuEChERs 技术检测有机磷农药的方法,列举了不同

表 1 食品中有机磷提取方法
Table 1 Extraction method of organophosphorus in food

项目	匀浆法	超声法	过夜浸泡	索氏提取	机械振荡	涡旋提取
所需时间	2 分钟	20~30 分钟	24 小时	15 小时	30 分钟	1 分钟
处理数量	1 个	多个	多个	多个	多个	1 个

表 2 应用固相萃取技术检测有机磷农药的方法
Table 2 Determination of organophosphorus using SPE as sample preparation

基质	提取方法	仪器方法	方法验证参数	参考文献
西葫芦	样品用乙腈提取,石墨炭黑-氨基固相萃取柱,6 mL 乙腈-甲苯(3:1,V:V)洗脱,旋转真空蒸发仪浓缩。	气相色谱法	回收率 84.5%~103% 定量限为 0.0004~0.034 mg/kg	[13]
芹菜,萝卜,小白菜	样品用乙腈提取,旋转蒸发仪浓缩,丙酮和二氯甲烷(1:1,V:V)复溶,过 Carb/NH ₂ 柱,丙酮和二氯甲烷(1:1,V:V)洗脱。	气相色谱-质谱法	回收率 76%~117% 定量限为 0.05~0.26 mg/kg	[14]
盖菜,菠菜,豆角	样品用乙腈提取,石墨化碳氨基复合柱,乙腈-甲苯(3:1,V:V)洗脱	气相色谱法	回收率 84.7%~92.7% 相对标准偏差均小于 10%	[15]
甜瓜	样品用乙腈超声提取,过 PC/NH ₂ 柱,无水乙醇-乙酸乙酯(1:9,V:V)洗脱	气相色谱法	回收率 82.2%~103.4% 定量限为 0.01~0.20 mg/kg	[16]
杨梅	样品用乙腈和丙酮(4:1,V:V),Envi- Carb 和 Sep-Park 氨丙基柱,乙腈-甲苯(3:1,V:V)洗脱。	气相色谱法	回收率 70%~95% 检出限为 0.005~0.015 mg/kg	[17]
苹果	样品用乙腈提取,Carb/NH ₂ 丙酮-乙酸乙酯(8:2,V:V)洗脱,	气相色谱-质谱法	回收率 81.2%~112.5% 检出限为 1.4~3.5 mg/kg 定量限为 5.1~9.8 mg/kg	[18]

表 3 应用 QuEChERS 前处理技术进行有机磷检验的方法
Table 3 Determination of organophosphorus using QuEChERS as sample preparation

样品	提取方法	仪器方法	方法验证参数	参考文献
菠菜	样品用 1%乙酸乙腈提取, 经 N-丙基乙二胺(N-Propylethylenediamine, PSA)和无水硫酸镁分散固相萃取净化。	气相色谱法	回收率 78.5%~106.3% 检出限为 0.0035~0.015 mg/L	[2]
油麦菜	样品用乙腈提取, 1.5 g 硫酸镁和 0.5 g PSA 粉末, 0.25 g C ₁₈ 吸附剂。	气相色谱法	回收率 79.3%~93.1% 检出限为 0.001~0.007 mg/kg 定量限为 0.003~0.021 mg/kg	[30]
鸡腿菇	样品用乙腈提取, 100 g 无水硫酸镁和 50 mg PSA 末。	气相色谱法	回收率 80.28%~116.08% 检出限为 0.0125~0.0500 mg/kg	[31]
白菜、芹菜、青椒、花椰菜	样品乙腈超声提取, 30 mg GBC 除色素, PSA 和无水硫酸钠混合化。	气相色谱法	回收率 83.17%~102.62% 检出限为 3.4~0.20.8 µg/kg	[32]
牛油果、红心火龙果、桂圆	样品经乙腈提取, 150 mg MgSO ₄ 、150 mg PSA、50 mg GCB、50 mg C ₁₈	气相色谱法	回收率 74.0%~102% 检出限为 0.22~10.9 µg/kg 定量限为 0.72~36.2 µg/kg	[33]
蘑菇、山药、苹果	样品 经乙腈提取, QuEChERS 萃取盐包(无水硫酸镁 4 g、氯化钠 1 g、柠檬酸钠 1 g、柠檬酸氢二钠 0.5 g)、净化离心管(PSA+GBC)	气相色谱-质谱法	回收率 71.4%~108.7% 检出限为 2~5 µg/kg 定量限为 6~15 µg/kg	[34]

种类的植物源性食品应用 QuEChERS 技术检测有机磷农药的方法。目前, 市面已经出售 QuEChERS 耗材包, 内含提取盐试剂包和净化试剂包, QuEChERS 农药残留净化包根据不同类型分为 4 种, 高色素型、低色素型、普通型、高脂型。根据样品的性质, 选择合适的净化包。QuEChERS 法操作简单, 节省了提取时间, 减少了大量有机试剂带来的污染, 按照样品含色素的多少, 净化过程采用不同的净化离心管。选择性高, 提高了检测效率。

3 有机磷其他快速检测方法

除了以上提到的气相色谱法、气相色谱-质谱法可用于植物源性食品中有机磷检测中, 还有其他的快速检测方法, 如分子印迹技术、酶抑制法、纳米材料富集法等。

3.1 分子印迹技术

分子印迹技术是模仿抗体抗原的作用机理^[35,36], 当模板分子(印迹分子)与功能单体接触时会形成多重作用点, 通过交联剂的聚合过程这种作用就会被记忆下来, 当模板分子被除去后聚合物的网络结构中留下了与模板分子在空间结构、尺寸大小、结合位点互补的立体孔穴, 这样的空穴将对模板分子及其类似物表现出高度的选择识别特性。谭钰清等^[37]以乙酰甲胺磷为模板分子, 3-氨基丙基三乙氧基硅烷为功能单体, 表面活性剂正十二烷基胺为介孔模板剂, 正硅酸乙酯为交联剂, 采用溶胶凝胶技术制备乙酰甲胺磷介孔分子印迹聚合物, 并对其进行了表征, 乙酰甲胺磷的线性范围为 0.03~0.3 µg/g 检出限为 0.015 µg/g, 回收率为

92.5%~97.1%, 该方法兼具介孔分子印迹技术的高选择性和基质固相分散技术的快速分离性, 为乙酰甲胺磷残留分析提供了新思路。关清靖等^[38]采用分子印迹技术检测生姜中甲胺磷的残留量, 用沉淀聚合方法合成甲胺磷印迹聚合物, 以甲胺磷为模版、α-甲基丙烯酸为单体、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯为交联剂, 摩尔比为 1:8:4。结果静态吸附实验数据显示, 吸附在 10 min 达到平衡, 印迹聚合物对甲胺磷的吸附率高于 80%, 生姜汁加标实验的平均添加回收率 86.4%~91.6%, 相对标准偏差 3.82%~4.48%(n=6)。

3.2 酶抑制法

酶抑制法原理是在一定条件下, 有机磷类农药对乙酰胆碱酯酶催化水解的功能有抑制作用, 其抑制率与农药的浓度呈正相关^[39], 利用这一特性, 在酶反应实验中, 加入底物和显色剂, 通过观察颜色的变化来判断有机磷的残留情况。赵家允^[40]研究利用酶抑制法检测蔬菜中有机磷的农药残留, 酶催化乙酰胆碱水解, 水解产物和显色剂反应成黄色物质, 通过分光光度计检测 412 nm 下吸光度随时间的变化值来计算抑制率。由于有机磷农药中含有 C-P 键或 C-S-P 键, 酶抑制法检测含硫蔬菜会出现假阳性现象, 从而造成误判^[41]。王文等^[42]采用酶抑制法检测大蒜中农药残留, 该方法通过研究不同 pH 下, 结果发现: 在一定范围内调节待测液的酸碱度没有影响农药的定性判别结果, 但却极大地抑制了大蒜样品假阳性的发生, 因此将该 pH 值 8~9 为最佳检测条件, 甲胺磷的检出限为 1~1.5 µg/mL。

3.3 纳米材料富集法

纳米技术是一个纳米科学是一门交叉性很强的综合学科, 研究内容涉及领域广阔, 如化学、物理、材料、生物等, 被广泛应用于食品安全的检测中^[43-48]。碳纳米管技术(carbon nanotubes, CNTs)最先由日本科学家 Iijim 在 1991 年发现, 包括富勒烯、单壁碳纳米管和多壁碳纳米管, 具有机械强度高、比表面积巨大、表面可修饰等特点。李云霞^[49]建立了基于石墨烯纳米复合材料的有机磷生物传感器的方法, 采用还原氧化石墨烯/纳米金/壳聚糖(chitosan, CS)纳米复合材料固定化乙酰胆碱酯酶, 制备了高灵敏度的电化学生物传感器用于有机磷农药-毒死蜱的检测, CS/SiO₂ 复合溶胶-凝胶网格状的结构为酶的固定化提供了良好的载体; 线性范围为 0.1~10.0 ng/mL, 检出限为 0.05 ng/mL。

除碳纳米管外, 磁纳米粒子(magnetic nanoparticles, MNP)也被用于食品安全分析。磁纳米粒子的常用制备材料为 Fe₃O₄, 具有巨大的比表面积、可修饰的表面以及磁性, 吸附待测物质后, 不需离心、过滤、分层等操作, 利用磁性便可从杂质中分离, 再利用洗脱剂洗脱待测物质, 具有分离简单、快捷、高效的优点。马纪等^[50]通过 Fe₃O₄/g-C₃N₄ 磁性复合纳米材料的制备及其应用于有机磷农药检测的研究, 通过原位沉淀法合成 Fe₃O₄/g-C₃N₄ 磁性复合纳米材料, 对有机磷农药氧化乐果进行了检测, 检测范围 1×10⁻⁷~1×10⁻⁴ mol/L, 检测限达到 2×10⁻⁸ mol/L。

4 展 望

经过多年的研究, 有机磷农药残留的检测技术已经有了一定的研究进展, 在提取方式和净化方式都足够满足当下的检测需求, 回收率高, 检出限低。但是, 人们大多数是研究植物源性食品, 而忽略了其对应了土壤中有有机磷农药的残留, 土壤是植物生长的基础, 如果土壤中有有机磷农药的含量高, 会对今后的植物生长造成影响。在今后的检测过程中, 不仅要研究植物源性的农药残留, 还应监测其对应的土壤部分, 通过对土壤的监测, 从而控制有机磷农药的使用量。

参考文献

- [1] 钟韵梅, 丛梅梅, 牟善婷, 等. QuEChERS-气相色谱-质谱联用法快速检测植物源性食品中 24 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(10): 3132-3137.
- [2] Zhong YM, Cong MM, Mou ST, *et al.* Determination of 24 kinds of pesticide residues in plant-derived foods by QuEChERS-gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(10): 3132-3137.
- [3] 钟志凌, 唐吉旺. 基于 QuEChERS 净化-气相色谱法同时测定蔬菜中 6 种有机磷类农药残留[J]. 分析测试技术与仪器, 2019, 25(1): 26-31.
- [4] Zhong ZL, Tang JW. Determination of six organophosphorus pesticide residues in vegetables using QuEChERS purification coupled with gas chromatography [J]. Anal Test Technol Instrum, 2019, 25(1): 26-31.
- [5] 谭珊, 蔡小钦, 李红丽, 等. 气相色谱质谱检测食品中有机磷农药残留分析[J]. 生物化工, 2019, 5(2): 95-96.
- [6] Tang S, Cai XQ, Li HL, *et al.* Determination of organophosphorus pesticide residues in food by gas chromatography- mass spectrometry [J]. Biol Chem, 2019, 5(2): 95-96.
- [7] 杨雅雅, 周颖雪. 食品中有机磷农药残留检测的前处理方法[J]. 现代食品, 2019, (13): 138-140.
- [8] Yang YY, Zhou YX. Pretreatment of organophosphorus pesticide residues in food [J]. Mod Food, 2019, (13): 138-140.
- [9] 李培武, 张奇, 丁小霞, 等. 食用植物性农产品质量安全研究进展[J]. 中国业科学, 2014, 47(18): 3618-3632.
- [10] Li PW, Zhang Q, Ding XX, *et al.* A review of studies on quality and safety of edible vegetable agro-products [J]. Sci Agric Sin, 2014, 47(18): 3618-3632.
- [11] GB 2763-2019 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
- [12] GB 2763-2019 National food safety standards-Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [13] 张国莹, 朱立蕊. 食品中常见有机磷农药残留的气相色谱质谱检测方法探讨[J]. 食品安全导刊, 2018, 218(27): 89-90.
- [14] Zhang GY, Zhu LR. Discussion on detection of common organophosphorus pesticide residues in foods by gas chromatography mass spectrometry [J]. Chin Food Saf Magaz, 2018, 218(27): 89-90.
- [15] 王树奇. 蔬菜中有机磷类农药多残留分析方法的建立[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2018.
- [16] Wang SQ. Establishment of multi-residue analysis method for organophosphorus pesticides in vegetables [D]. Harbin: Heilongjiang University, 2018.
- [17] Lehotay SJ, Son KA, Kwon H, *et al.* Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables [J]. J Chromatogr A, 2010, 1217(16): 2548-2560.
- [18] Richter BE, Ezzell JL, Felix J. A comparison of accelerated solvent extraction for organophosphorus pesticides and herbicides, LC/GC [Z].
- [19] 欧小群, 马丽艳, 潘赛超, 等. 加速溶剂萃取技术在食品安全检测中的应用[J]. 中国食品学报, 2018, 18(5): 222-231.
- [20] Ou XQ, Ma LY, Pan SC, *et al.* Application of accelerated solvent extraction in food safety detection [J]. J Chin Instit Food Sci Technol, 2018, 18(5): 222-231.
- [21] 王昭妮, 姚伟琴, 李锋格. 加速溶剂萃取-毛细管气相色谱法测定小麦粉中 21 种有机磷农药残留的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, (3): 601-603.
- [22] Wang ZN, Yao WQ, Li FG. Study on methods of twenty-one kinds of organophosphorus residues in export flour by accelerated solvent extraction and capillary gas chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2011, (3): 601-603.
- [23] 耿慧春, 梅文泉, 汪祿祥, 等. 固相萃取-气相色谱-电子捕获检测器测定蔬菜中 11 种有机磷农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, (1): 116-122.
- [24] Geng HC, Mei WQ, Wang LX, *et al.* Determination of 11 kinds of organophosphorus pesticide residues in vegetables by gas chromatography-electron capture detector coupled with solid phase

- extraction [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, (1): 116–122.
- [14] 于波, 李四生. 固相萃取-气相色谱-质谱仪联用同时测定蔬菜中多种有机磷和硫丹类农药残留[J]. *安徽预防医学杂志*, 2018, 24, (4): 271–274.
- Yu B, Li SS. Simultaneous determination of organophosphorus and endosulfan pesticide residues in vegetables by solid phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Anhui J Prev Med*, 2018, 24(4): 271–274.
- [15] 杨惟喜. 全自动固相萃取仪分析蔬菜中 5 种有机磷农药的方法研究[J]. *质量技术监督研究*, 2017, (2): 6–9.
- Yang WX. Study on determination of 5 organophosphorus pesticide residues in vegetables by automatic SPE [J]. *Qual Techn Superv Res*, 2017, (2): 6–9.
- [16] 郭阳, 郭艳琼, 王建军, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法同时测定甜瓜中 11 种有机磷农药残留量[J]. *中国瓜菜*, 2019, (8): 124–128.
- Wu Y, Guo YQ, Wang JJ, *et al.* Simultaneous determination of 11 organophosphorus pesticide residues in muskmelon by GC-MS with solid-phase extraction [J]. *China Cucurb Veg*, 2019, (8): 124–128.
- [17] 李继革, 金永高, 范建忠, 等. 固相萃取-气相色谱法测定杨梅中的有机磷[J]. *中国卫生检验杂志*, 2008, (6): 975–983.
- Li JG, Jing YG, Fan JZ, *et al.* Determination of organophosphorous pesticides in arbutus by solid-phase extraction gas chromatography[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2008, (6): 975–983.
- [18] 霍伟江, 郭思敏. 固相萃取-气质联用法测定苹果中甲胺磷、地虫磷、甲基对硫磷和对硫磷的残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, (9): 3565–3570.
- Huo WJ, Yin SM. Determination of methamidophos, fonofos, parathion methyl and parathion in apple by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, (9): 3565–3570.
- [19] 郭有哲. 气相色谱用于蔬菜有机磷农药残留检测的作用[J]. *吉林农业*, 2016, (15): 79.
- Guo YZ. The role of gas chromatography in detecting organophosphorus pesticide residues in vegetables [J]. *Jilin Agric*, 2016, (15): 79.
- [20] Xu ZL, Sun WJ, Yang JY, *et al.* Development of a solid-phase extraction coupling chemiluminescent enzyme immunoassay for determination of organophosphorus pesticides in environmental water sample [J]. *J Agric Food Chem*, 2012, 60(9): 2069–2075.
- [21] 黄芬, 夏文斌, 李雄伟, 等. 蔬菜中多种有机磷农药残留的固相萃取-气相色谱测定方法研究[J]. *实用预防医学*, 2017, (5): 627–629.
- Huang F, Xia WB, Li XW, *et al.* Simultaneous determination of organophosphorus pesticide residues in vegetables by solid phase extraction coupled with gas chromatography (SPE-GC) [J]. *Pract Prev Med*, 2017, (5): 627–629.
- [22] 闫霞, 聂继云, 徐国锋, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法对比 4 种净化方式对不同色素含量基质中 19 种农药残留检测的影响[J]. *分析测试学报*, 2014, 33(9): 1000–1009.
- Yan Z, Nie JY, Xu GF, *et al.* Effects of four kinds of purification methods for determination of 19 pesticide residues in substrates of different pigments analyzed by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2014, 33(9): 1000–1009.
- [23] 水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法. 中华人民共和国国家标准[S].
- Determination of 450 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables LC-MS-MS method [S].
- [24] 李亚波, 朱建中, 王林. GC-MS 法同时测定蔬菜中的 22 种农药残留[J]. *河南预防医学杂志*, 2017, 28(4): 263–266.
- Li YB, Zhu JZ, Wang L. Simultaneous determination of 22 pesticide residues in vegetables by GC-MS [J]. *Henan J Prev Med*, 2017, 28(4): 263–266.
- [25] Trzebuniak, KF, Mysliwa K, Beata. Determination of norflurazon concentration in wheat leaves using a modified QuEChERS method [J]. *Acta Biochim Pol*, 2017, 64(3): 431–436.
- [26] You XW, Sui CC, Li YQ, *et al.* Simultaneous determination of pyrifluquinazon and its main metabolite in fruits and vegetables by using QuEChERS-HPLC-MS/MS [J]. *J Separat Sci*, 2017, 40(3): 702–708.
- [27] He ZW, Yue H, Wang L, *et al.* Determination of 255 pesticides in edible vegetable oils using QuEChERS method and gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2017, 409(4): 1017–1030.
- [28] Yu XH, Liu H, Pu CJ, *et al.* Determination of multiple antibiotics in leafy vegetables using QuEChERS-UHPLC-MS/MS [J]. *J Separat Sci*, 2018, 41(3): 713–722.
- [29] Lehotay SJ, Son KA, Kwon H, *et al.* Comparison of QuEChER sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(16): 2548–2560.
- [30] 宋利军, 刘瑞弘, 李腾根, 等. QuEChERS 提取-气相色谱法测定蔬菜中的 10 种有机磷类和氨基甲酸酯类农药残留量[J]. *中国卫生检验杂志*, 2017, (16): 34–37.
- Song LJ, Liu RH, Li TG, *et al.* Residues determination of 10 organophosphorus and carbamate pesticides in vegetables by QuEChERS-gas chromatography [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2017, (16): 34–37.
- [31] 沈丹玉, 汤富彬, 钟冬莲, 等. QuEChERS-气相色谱检测鸡腿菇中的有机磷类农药残留[J]. *湖南农业科学*, 2011, (21): 67–70.
- Sheng DY, Tang FB, Zhong DL, *et al.* Determination of organophosphorus pesticides' residues in *Coprinus comatus* by QuEChERS-gas chromatography [J]. *Hunan Agric Sci*, 2011, (21): 67–70.
- [32] 叶永丽, 赫欣睿, 陈士恩, 等. QuEChERS-气相色谱分析高原夏菜中有机磷农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, (6): 2164–2170.
- Ye YL, He XR, Chen SE, *et al.* Determination of organophosphorus pesticide residues in plateau summer vegetables by QuEChERS-gas chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, (6): 2164–2170.
- [33] 段夏菲, 曾雅, 李映霞, 等. QuEChERS-气相色谱-质谱法检测果品中 41 种有机磷类农药残留[J]. *中国卫生检验杂志*, 2018, 28(15): 1797–1802.
- Duan XF, Zeng Y, Li YX, *et al.* Determination of 41 organophosphorus pesticide residues in fruits by QuEChERS and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2018, 28(15): 1797–1802.
- [34] 房宁, 李倩, 巩俐彤, 等. QuEChERS 净化-气相色谱双柱法测定果蔬中 25 种有机磷农药[J]. *中国卫生检验杂志*, 2013, (11): 2462–2464.
- Fang N, Li Q, Gong LT, *et al.* Determination of 25 QuEChERS organophosphorus pesticides in purification-double column gas fruits and vegetables by chromatography [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2013, (11): 2462–2464.
- [35] Haupt K, Mosbach K. Molecularly imprinted polymers and their use in biomimetic sensors [J]. *Chem Rev*, 2000, 100(7): 2495–2504.
- [36] 梁金虎, 罗林, 唐英, 等. 分子印迹技术的原理与研究进展[J]. *重庆高教研究*, 2009, 28(5): 38–43.

- Liang JH, Luo L, Tang Y, *et al.* Progress and principle of molecular imprinting technique [J]. *Chongqing Higher Educ Res*, 2009, 28(5): 38–43.
- [37] 谭钰清, 孙梦瑶, 刘宇婷, 等. 应用介孔分子印迹聚合物萃取粮食中的乙酰甲胺磷[J]. *分析测试学报*, 2019, (7): 811–816.
- Tang YQ, Sun MY, Liu YT, *et al.* Extraction of acephate in grains using mesoporous molecularly imprinted polymer [J]. *J Instrum Anal*, 2019, (7): 811–816.
- [38] 关清靖, 王丹, 孟子晖, 等. 采用分子印迹检测生姜中甲胺磷的残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(10): 2356–2361.
- Guan QJ, Wang D, Meng ZH, *et al.* Determination of methamidophos in spiked ginger using molecularly imprinted technique [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(10): 2356–2361.
- [39] 李顺, 纪淑娟, 孙煥. 酶抑制法快速检测蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留的研究现状及展望[J]. *食品与药品*, 2006, 8(7): 29–30.
- Li S, Ji SJ, Sun H. Present situation and prospect of rapid detection of organophosphate and carbamate pesticide residues in vegetable with enzyme inhibition method [J]. *Food Drug*, 2006, 8(7): 29–30.
- [40] 赵家允. 酶抑制法检测蔬菜中有机磷农药残留[J]. *农村经济与科技*, 2018, 29(4): 152–153.
- Zhang JY. Enzyme inhibition method for detection of organophosphorus pesticide residues in vegetables [J]. *Rural Econ Sci-Technol*, 2018, 29(4): 152–153.
- [41] 葛静, 王素利, 钱传范, 等. 韭菜中农药残留酶速测法假阳性消除研究[J]. *食品科学*, 2008, (4): 299–301.
- Ge J, Wang SL, Qian CF, *et al.* Study on eliminating false positive results of pesticide residues in leek with enzyme screening method [J]. *Food Sci*, 2008, (4): 299–301.
- [42] 王文, 刘瑾, 盛伟楠, 等. 采用酶抑制法检测大蒜中农药残留的改进方法[J]. *食品科学*, 2013, (12): 143–147.
- Wang W, Liu J, Sheng WN, *et al.* An improved enzyme inhibition method for detection of peptide residues in garlic [J]. *Food Sci*, 2013, (12): 143–147.
- [43] Huo DQ, Li Q, Zhang YC, *et al.* A highly efficient organophosphorus pesticides sensor based on CuO nanowires-SWCNTs hybrid nanocomposite [J]. *Sens Actuat B Chem*, 2014, 199: 410–417.
- [44] 云雯, 邓美林, 陈世奇, 等. 纳米材料在食品安全检测领域的应用研究进展[J]. *中国调味品*, 2014, 39(3): 115–119.
- Yun W, Deng ML, Chen SQ, *et al.* Research progress of application of nano materials in the field of food safety inspection [J]. *Chin Cond*, 2014, 39(3): 115–119.
- [45] Yang C, Wang Y. Aptamer-based colorimetric biosensing of Ochratoxin A using unmodified gold nanoparticles indicator [J]. *Biosens Bioelectron*, 2011, 5(5): 2724–2727.
- [46] 楚华琴, 卢云峰. 功能化纳米材料的制备及在食品安全检测中的应用研究进展[J]. *分析化学*, 2010, 38(3): 442–448.
- Chu HQ, Lu YF. Application of functional nanomaterials in food safety [J]. *Chin J Anal Chem*, 2010, 38(3): 442–448.
- [47] Sun T, Fan YW, Fan PZ, *et al.* Use of graphene coated with ZnO nanocomposites for microextraction in packed syringe of carbamate pesticides from juice samples [J]. *J Separat Sci*, 2019, 42(12): 2131–2139.
- [48] Chen GG, Qi XM, Guan Y. High strength hemicellulose-based nanocomposite film for food packaging applications [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4(4): 1985–1993.
- [49] 李云霞, 马莉萍, 王艳凤, 等. 基于石墨烯纳米复合材料的有机磷生物传感器[J]. *甘肃科学学报*, 2014, 26(3): 42–45.
- Li YX, Ma LP, Wang YF, *et al.* Research on organophosphorus pesticide biosensors based on graphene nanocomposite [J]. *J Gansu Sci*, 2014, 26(3): 42–45.
- [50] 马纪, 孙超伦, 范云场, 等. Fe₃O₄/g-C₃N₄ 磁性复合纳米材料的制备及其应用于有机磷农药检测的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, (1): 385–386.
- Ma J, Sun CL, Fan YC, *et al.* Preparation of Fe₃O₄/g-C₃N₄ magnetic composite nanomaterials and its application in the detection of organophosphorus pesticides [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2016, (1): 385–386

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介

李雯雯, 硕士, 主要研究方向为土壤和农作物中农药残留的检测。
E-mail: liwenwen_ciq@163.com

王 岩, 博士, 副研究员, 主要研究方向为农业面源污染防治研究。
E-mail: 309788934@qq.com