

# 植物源性食品中氨基酸类有机磷除草剂 分析方法的研究进展

曹佳音<sup>1,2</sup>, 李雯婷<sup>2</sup>, 潘惠勤<sup>2</sup>, 刘佳铭<sup>2,3</sup>, 苗 水<sup>2\*</sup>, 季 申<sup>1,2\*</sup>

(1. 上海中医药大学, 上海 201203; 2. 上海市食品药品检验所, 国家药品监督管理局中药质量控制重点实验室, 上海 201203; 3. 中国医药工业研究总院, 上海 201203)

**摘 要:** 氨基酸类有机磷除草剂是一类含有磷酸基团且能干扰杂草氨基酸生物合成的除草剂, 主要代表品种有草甘膦、草铵膦、双丙氨膦和草硫膦等, 因其除草谱广且经济易得, 在农业活动中应用广泛, 过量与不合理使用除草剂对环境、食品安全造成一定隐患。该类除草剂残留量低, 极性较大且缺少生色基团, 使得常规分析具有一定挑战性; 另外, 植物源性食品种类繁多, 基质成分复杂, 在食品中残留量低, 根据样品特点和分析要求选择合适的分析方法对提高检测的准确度和灵敏度至关重要。因此, 本文对国内外植物源性食品中氨基酸类有机磷除草剂及其代谢物残留量检测所用的传统和新型样品前处理方法以及检测技术进行综述, 总结并展望现有分析方法的优缺点和发展趋势, 为开发简单、快速、准确的新技术和新方法提供参考, 为食品安全研究提供依据。

**关键词:** 植物源性食品; 氨基酸类有机磷除草剂; 样品前处理

## Research progress on the analytical methods of amino acid organophosphorus herbicide residues in plant-derived foods

CAO Jia-Yin<sup>1,2</sup>, LI Wen-Ting<sup>2</sup>, PAN Hui-Qin<sup>2</sup>, LIU Jia-Ming<sup>2,3</sup>, MIAO Shui<sup>2\*</sup>, JI Shen<sup>1,2\*</sup>

(1. Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China; 2. Shanghai Institute for Food and Drug Control, NMPA Key Laboratory for Quality Control of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China; 3. China State Institute of Pharmaceutical Industry, Shanghai 201203, China)

**ABSTRACT:** Amino acid organophosphorus herbicides are herbicides those contain phosphonic acid group and can

**基金项目:** 科技部重点研发专项(2017YFC1700800)、上海市中药和保健食品品质与安全检测专业技术服务平台项目(18DZ2292200)、中药材外源性有毒有害物质检测关键技术与标准制定项目(18DZ2200900)

**Fund:** Supported by Ministry of Science and Technology's Key Research and Development Project (2017YFC1700800), Technical Service Platform for Quality and Safety Testing of Traditional Chinese Medicine and Health Food in Shanghai (18DZ2292200), and the Key Technologies and Standards Development Project for Detection of Exogenous Toxic and Harmful Substances in Traditional Chinese Medicine (18DZ2200900)

**\*通讯作者:** 苗水, 硕士, 副主任药师, 主要研究方向为中药、天然药物及保健食品质量控制和安全性检测方法研究。E-mail: qmiao2008@163.com

季申, 博士, 主任药师, 主要研究方向为中药、天然药物及保健食品质量控制和安全性检测方法研究。E-mail: jishen2013@163.com

**\*Corresponding author:** MIAO Shui, Master, Associate Chief Pharmacist, Shanghai Institute for Food and Drug Control, No. 1500 Zhangheng Road, Pudong New District, Shanghai 201203, China. E-mail: qmiao2008@163.com

Ji Shen, Ph.D, Chief Pharmacist, Shanghai Institute for Food and Drug Control, No. 1500 Zhangheng Road, Pudong New District, Shanghai 201203, China. E-mail: jishen2013@163.com

influence the biosynthesis of amino acids in weed. The main representative varieties of amino acid organophosphorus herbicides include glyphosate, glyphosate, bialaphos, glyphosate-trimesium and so on. These herbicides are widely used in agricultural activities due to their broad-spectrum weeding capability and economically accessibility. However, excessive and unreasonable utilization of these herbicide cause environment and food safety hazardous. Due to the low residue of the herbicide, possessing high polarity and lacking chromophores in spectrum, it is challenging to determine these herbicides by using conventional analytical methods. Additionally, there are complex matrix components in various plant-derived foods with low residues, thus, for purpose of improving the accuracy and sensitivity, it is very important to select appropriate analysis method based on characteristics of monitored samples and analysis requirements. This article summarized the traditional and novel sample preparation method and detection technologies excessively applied for determination of amino acid organophosphorus herbicide and metabolites residues in plant-derived foods at home and abroad, and prospected the advantages, disadvantages and development trend of analytical methods, so as to provide support for formulating simple, rapid and accurate new technologies and methods for further study on food safety control.

**KEY WORDS:** foods of plant origin; amino acid organophosphorus herbicides; sample preparation

1 引 言

氨基酸类有机磷除草剂是一类含有磷酸基团且能干扰杂草氨基酸生物合成的除草剂<sup>[1]</sup>。该类除草剂及其代谢物的分子结构大多与氨基酸相似, 通常含有(亚)氨基、羧基和磷酸基团, 因其除草谱广、经济易得、除草效果好, 在粮食、蔬菜、果类和小农作物的栽培过程中应用广泛, 为世界上用量最大的除草剂。通过查阅农业部官方网站, 氨基酸类有机磷除草剂的商品化品种包括草甘膦、草铵膦、双丙氨膦和草硫膦<sup>[2,3]</sup>, 其中草硫膦的有效成分是草甘膦的三甲基铊盐<sup>[4]</sup>, 双丙氨膦的代谢物为草铵膦。农户在种植抗除草剂转基因作物及小农作物如百合、麦冬<sup>[5,6]</sup>的过程中, 有持续加大除草剂浓度和剂量的趋势。过量与不合理使用除草剂对环境、食品安全造成一定隐患。研究发现

氨基酸类有机磷除草剂对非靶标生物的生殖系统<sup>[7-9]</sup>、免疫系统<sup>[10]</sup>和神经系统<sup>[11,12]</sup>均能产生不同程度的损害。另外, 国际癌症研究机构指出草甘膦可能引起淋巴腺癌, 并将其归为II类致癌物。

国际食品法典委员会、中国、欧盟、美国和日本等均已针对草甘膦和草铵膦制定了最大残留限量标准及每日允许摄入量, 国内外标准限量比较见表1。我国 GB 2763-2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》<sup>[13]</sup>对草甘膦和草铵膦的最大残留限量分别为 1.0 mg/kg 和 0.5 mg/kg, 并依据样品特点和分析要求发布了国家标准、行业标准和地方标准<sup>[14-22]</sup>, 见表2。目前对于草硫膦和双丙氨膦的研究较少, 相关检验标准不全。该类除草剂极性较大且缺少生色基团, 并且残留量低、检测难度大<sup>[23]</sup>, 准确、灵敏、快速测定除草剂及其代谢物残留的分析方法也成为研究热点。

表 1 国内外标准限量比较  
Table 1 Comparison of standard limits at home and abroad

| 国内外标准  | 已监测<br>除草剂种类 | 食品类别及最大残留限量/(mg/kg) |         |          |          |          |         |      |         |
|--------|--------------|---------------------|---------|----------|----------|----------|---------|------|---------|
|        |              | 谷物                  | 油料和油脂   | 蔬菜       | 水果       | 糖料       | 茶叶      | 干制水果 | 坚果      |
| 国际食品标准 | 草甘膦          | 3~30                | 7~40    | -        | 0.05     | 2~15     | -       | -    | -       |
|        | 草铵膦          | 0.05~0.9            | 0.05~5  | 0.05~0.4 | 0.05~1   | 1.5~8    | -       | 0.3  | 0.1     |
| 中国     | 草甘膦          | 0.1~5               | 0.05~7  | 0.2~3    | 0.1~0.5  | 2        | 1       | -    | -       |
|        | 草铵膦          | 0.05~0.9            | 0.05~5  | 0.05~0.5 | 0.05~1   | 1.5      | 0.2~0.5 | 0.3  | 0.1     |
| 欧盟     | 草甘膦          | 0.1~20              | 0.1~20  | 0.1~     | 0.1~0.5  | 0.1~10   | 0.1~2   | -    | 0.1~1   |
|        | 草铵膦          | 0.03~0.9            | 0.03~5  | 0.03~0.1 | 0.03~0.9 | 0.03~1.5 | 0.5     | -    | 0.1     |
| 美国     | 草甘膦          | 0.1~200             | 20      | 0.1~5    | 0.1~0.5  | 2~30     | 1~7     | 1.5  | 1       |
|        | 草铵膦          | 0.2~2               | 0.4~1.1 | -        | 0.05~0.3 | 0.9~5    | 0.01    | -    | 0.5~0.8 |
| 日本     | 草甘膦          | 0.1~30              | 30~40   | 0.1~0.5  | 0.1~0.5  | 15       | 1       | -    | 0.2~1   |
|        | 草铵膦          | 0.1~3               | 0.05~5  | 0.05~0.7 | 0.1~1    | 2        | 0.3     | -    | 0.1     |

表 2 植物源性食品中氨基酸类有机磷除草剂残留量检验标准  
Table 2 Inspection standards of amino acid organophosphorus herbicide residues in plant-derived foods

| 除草剂 | 代谢物                   | 标准                     | 检测方法                  | 适用范围                | 定量限<br>(/mg/kg) | 检出限<br>(/mg/kg) | 参考文献 |
|-----|-----------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------|-----------------|------|
| 草甘膦 | 氨甲基膦酸                 | NY/T 1096-2006         | SPE-衍生-GC-MS          | 蔬菜、水果、粮食、<br>豆类、坚果类 |                 | 0.02            | [14] |
| 草甘膦 | 氨甲基膦酸                 | GB/T 23750-2009        | SPE-衍生-GC-MS          | 蔬菜、水果、粮食、<br>豆类     | 0.05            |                 | [15] |
| 草甘膦 | 氨甲基膦酸                 | SN/T 1923-2007         | SPE-衍生-LC-MS          | 蔬菜、水果、粮食、<br>豆类     |                 | 0.05            | [16] |
| 草甘膦 | 氨甲基膦酸                 | SN/T 1923-2007         | SPE-衍生-LC-MS          | 茶叶                  |                 | 0.1             | [16] |
| 草甘膦 | 氨甲基膦酸                 | SN/T 3983-2014         | SPE-衍生-LC-MS          | 蔬菜、水果、粮食、<br>豆类、茶叶  |                 | 0.05            | [17] |
| 草铵膦 |                       | SN/T 3983-2014         | SPE-衍生-LC-MS          | 蔬菜、水果、粮食、<br>豆类、茶叶  |                 | 0.05            | [17] |
| 草甘膦 | 氨甲基膦酸                 | SN/T 4655-2016         | QuEChERS-SPE-HILLC-MS | 蔬菜、水果、粮食、<br>豆类、茶叶  |                 | 0.05            | [18] |
| 草铵膦 | N-乙酰草铵膦<br>3-(甲基膦基)丙酸 | SN/T 4850-2017         | SPE-HILIC-MS          | 蔬菜、水果、粮食、<br>豆类     |                 | 0.05            | [19] |
| 草铵膦 | N-乙酰草铵膦<br>3-(甲基膦基)丙酸 | SN/T 4850-2017         | SPE-HILIC-MS          | 茶叶                  |                 | 0.1             | [19] |
| 草铵膦 |                       | GB/T<br>23200.108-2018 | QuEChERS 衍生-LC-MS     | 蔬菜、水果、粮食、<br>豆类     | 0.05            |                 | [20] |
| 草铵膦 |                       | GB/T<br>23200.108-2018 | QuEChERS 衍生-LC-MS     | 茶叶、香料               | 0.1             |                 | [20] |
| 草铵膦 |                       | DB/T 3301-2018         | QuEChERS 衍生-LC-MS     | 茶叶                  | 0.04            |                 | [21] |

本文围绕样品前处理和检测技术 2 个方面, 综述了氨基酸类有机磷除草剂残留的分析方法, 总结比较传统和新型分析方法的优缺点, 为准确、灵敏测定植物源性食品中该类除草剂及其代谢物残留的方法建立及标准制定提供一定依据, 确保食品安全。

2 前处理方法

氨基酸类有机磷除草剂极性较大, 常用水、甲醇以及碱性溶液或酸性溶液作为目标化合物的提取溶剂, 但同时较易引入色素、糖类、氨基酸等干扰物。植物源性食品种类繁多, 基质成分复杂, 根据样品特点和分析要求选择合适的前处理方法有助于提高检测回收率和效率。常用的前处理方法有液-液萃取法、固相萃取法、衍生化法、改良的 QuEChERS 法(quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe)和极性农药快速提取法(quick polar pesticides extraction method, QuPPE)。

2.1 液-液萃取法

液-液萃取法使目标化合物或杂质在 2 种互不相溶的

溶剂中转移, 可达到提取富集、净化的目的。样品经水或甲醇等极性溶剂提取后, 常使用二氯甲烷<sup>[23-31]</sup>、氯仿<sup>[32]</sup>去除水果、蔬菜中脂溶性色素等杂质。乔成奎等<sup>[31]</sup>对桃中残留的草甘膦和氨甲基膦酸以碳酸氢钠-二氯甲烷体系直接提取, 回收率 76.7%~93.0%。鲁俊等<sup>[33]</sup>采用水-丙酮提取柑橘中的草甘膦, 回收率 79.1%~92.8%。但液-液萃取易发生乳化, 对于较复杂食品基质分析过程中还需辅以其他净化方式如乙腈沉淀法、酸碱沉淀法、固相萃取法等以提高净化效率<sup>[34-43]</sup>。

2.2 固相萃取法

固相萃取法利用色谱分离原理, 其固定相选择性吸附样品中的目标化合物或干扰物, 再用适宜的溶剂洗脱分离。阳离子交换柱<sup>[23-25,44,45]</sup>在过去的研究中广泛使用, 鉴于氨基酸类有机磷除草剂有两性的特点, 已在净化水果、蔬菜和茶叶基质<sup>[26,33,46-48]</sup>中应用阴离子交换柱。其他固相萃取柱如 C<sub>18</sub> 柱<sup>[27,32,34,35,49]</sup>、亲水亲脂平衡柱<sup>[28,42,50,51]</sup>以及 RP 柱<sup>[36,37,43]</sup>也有使用, 但吸附剂单一、净化能力有限, 可根据食品基质特点及检验目的将净化柱串联<sup>[34,36,37,43,52,53]</sup>。

高琳等<sup>[35]</sup>将 C<sub>18</sub> 柱与 IC-Ag 柱串联以去除大豆中的脂肪及溶液中的氯离子, 草甘膦回收率 85.2%~94.0%。

### 2.3 衍生化方法

氨基酸类有机除草剂挥发性低并且无生色基团, 直接进入常规仪器时响应低。衍生化方法将衍生试剂的特征性基团与待测化合物相连, 改变待测物的理化性质。国内标准使用三氟乙酸酐-七氟乙醇或苄甲氧羰酰氯 (fluorenylmethyl chloroformate, Fmoc-Cl) 与除草剂中的(亚)氨基、羟基反应<sup>[14-17,20]</sup>, 使目标待测物利于气化、增加紫外或荧光基团, 也可选择三氟乙酸/冰醋酸-原乙酸三甲酯/三氟丁醇反应, 已在水果、蔬菜、茶叶、白茯苓、薏苡仁等基质中得到应用<sup>[23-33,39,41-46,53,54]</sup>。赵春华等<sup>[26]</sup>将提供 Fmoc-Cl 反应碱性环境的硼酸钠缓冲液改为碳酸氢钠溶液, 室温下反应仅需 5 min, 草甘膦和草铵膦检出限为 3 μg/kg, 回收率 94.0%~116.0%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 3.50%~7.1%。孙钰洁等<sup>[25]</sup>将大豆样品与对甲氧基苯磺酰氯、pH=11 的磷酸盐缓冲液混合, 60 °C 下反应 10 min, 草甘膦和氨甲基膦酸 (aminomethylphosphonic acid, AMPA) 检出限分别为 1、2 μg/kg, 回收率 86.4%~98.1%, RSD 小于 4.3%。

柱后衍生法常在碱性流动相中加入衍生剂邻苯二甲醛和巯基乙醇与一级胺反应生成带荧光的异吲哚产物<sup>[24]</sup>, 谢建军等<sup>[47]</sup>利用该法测定桔中双丙氨膦及草铵膦残留量, 检出限分别为 0.02、0.01 mg/kg, 回收率 57.6%~88.3%, RSD 为 0.3%~17.3%。

### 2.4 改良的 QuEChERS 法

QuEChERS 方法主要以提取、盐析、净化为核心, 最早应用于水果、蔬菜中农药多残留检测<sup>[55]</sup>。近年来研究者在检测食品中氨基酸类有机磷除草剂时对该法加以改进, 以水或水-二氯甲烷混合体系作为提取溶剂, 再经分散固相萃取快速净化样品, 不使用盐析试剂除水, 避免溶解在水层中的目标化合物回收率降低。C<sub>18</sub><sup>[29,30,56,57]</sup>能较好去除色素、脂肪等非极性杂质, PSA<sup>[19,30,41,54]</sup>、GCB<sup>[30,38]</sup>和多壁碳纳米管<sup>[54]</sup>也常被使用。罗彤等<sup>[30]</sup>将茶叶样品中草甘膦和氨甲基膦酸提取衍生后, 使用 C<sub>18</sub>、GCB、PSA 净化, 回收率 80.3%~103.5%。改良的 QuEChERS 法能结合样品特点选择多种净化材料, 冯月超等<sup>[54]</sup>使用多壁碳纳米管和 PSA 除去茶叶提取液中的色素和多酚类, 草甘膦、氨甲基膦酸和草铵膦的回收率分别为 95%~116%、74%~84%、98%~118%, 使净化效率得到改善。

### 2.5 极性农药快速提取法(QuPPE 法)

欧盟农药残留参考实验室建立 QuPPE 法以解决直接测定极性农药残留的难点问题<sup>[58]</sup>。该法以水-酸化甲醇为提取溶剂, 沉淀部分蛋白质和黏液质<sup>[58]</sup>, 并以乙二胺四乙酸

螯合去除土壤中残留的金属离子<sup>[59]</sup>, 已被应用检测水果、蔬菜、谷物、豆类和坚果等食品中氨基酸类有机磷除草剂残留<sup>[50,51,58-62]</sup>。Narong 等<sup>[50]</sup>通过 Na<sub>2</sub>EDTA/醋酸体系提取, 结合 HLB 固相萃取净化, 应用于大豆中除草剂残留的检测, 回收率 92%~104%。Biancamaria 等<sup>[51]</sup>比较 QuPPE 法和固相萃取结合流动注射在线前处理方法检测鹰嘴豆和小麦中草甘膦残留, 2 种方法回收率符合要求, 但由于 QuPPE 法对净化处理较少使得检出限较高, 应综合样品特点和检验要求选择合适的前处理方法。QuPPE 法快速、简便, 对于直接测定强极性的氨基酸类有机磷除草剂残留具有明显优势, 对分析设备有一定要求。

## 3 检测方法

食品质量安全检测监管工作通常以抽样检验为主, 或通过生物快速检测法现场进行初步筛查, 发现可疑阳性样品, 再用仪器分析进行复验证, 排除假阳性结果, 确定阳性样品及残留。氨基酸类有机磷除草剂残留常用的检测方法有生物快速检测法、色谱法、色谱-质谱联用法和毛细管电泳法。

### 3.1 生物快速检测法

依据生物识别机制如酶-底物、抗原-抗体的特异性反应, 生物快速检测法常用到速测卡、胶体金免疫速测试纸、快速检测试剂盒和生物传感器等<sup>[63-68]</sup>对样品进行定性判断、定量筛查。潘熙萍等<sup>[65]</sup>建立酶联免疫法测定玉米粉和小麦粉中草甘膦的残留, 最低检测限为 1.15 μg/mL。国外形成商品化的 ELISA 试剂盒<sup>[66]</sup>, 已被应用于大豆、玉米产品的检测, 定量限分别为 75、15 ng/kg。基于新型信号材料研发的纳米金-量子点荧光传感器<sup>[67]</sup>、量子点荧光传感器<sup>[68]</sup>应用于苹果、土豆中草甘膦残留检测, 检出限分别为 9.8、5.99 ng/kg, RSD 分别为 2.03%~4.29%、1.80%~7.30%, 使生物快速检测灵敏度得到大幅改善。目前生物快速检测法多应用于有机磷农药的筛查, 需要借助仪器以定性定量分析残留的氨基酸类有机磷除草剂。

### 3.2 色谱法

#### 3.2.1 气相色谱法

经衍生化封闭氨基酸类有机磷除草剂的极性基团后, 可利用气相色谱法测定简单食品基质如水果、蔬菜、谷物等样品。基于该类除草剂分子中既有氮原子又有磷原子的特点, 常利用专属型检测器氮磷检测器<sup>[23,27]</sup>、火焰光度检测器<sup>[33,46]</sup>、电子捕获检测器<sup>[44]</sup>进行分析。马为民等<sup>[44]</sup>、鲁俊等<sup>[33]</sup>以气相色谱法分析水果中草甘膦的残留及消解动态, 检出限分别为 0.05 mg/kg 和 0.02 mg/kg, RSD 分别为 6.0~13.0%、1.8%~5.6%, 能较好满足农残监测需要。王天玉<sup>[27]</sup>拓宽了草甘膦残留监测的范围, 针对薏苡仁、白茯苓

等中药建立气相色谱法, 检出限 0.05 mg/kg, RSD 为 0.4%~7.8%。

### 3.2.2 液相色谱法

#### (1)(反相)液相色谱法

氨基酸类有机磷除草剂经衍生化得到具有特征基团的产物可被紫外检测器和荧光检测器检测<sup>[24,25,32,34,39,47]</sup>。孙钰洁等<sup>[25]</sup>利用紫外检测器在 245 nm 检测大豆中草甘膦和 AMPA 残留量, 检出限分别为 1、2 µg/kg, RSD 小于 4.3%。谢建军等<sup>[47]</sup>基于柱后衍生-荧光检测建立水果中双丙氨膦及其代谢物草铵膦残留的方法, 激发波长 250 nm, 发射波长 395 nm, 填补了双丙氨膦研究的空白, 检出限分别为 0.02、0.01 mg/kg, RSD 为 0.3%~17.3%。Rojano-Delgado 等<sup>[39]</sup>在 340 nm 波长检测小麦中残留的草铵膦及其代谢物, 检出限分别为 0.014、0.025、0.035 mg/kg, RSD 为 2.7%~6.0%, 但部分草铵膦代谢物因结构相似而无法完全分离, 这也表明农药残留分析需要更为准确、灵敏的定性方法。

#### (2)离子色谱法

离子色谱法无需进行衍生化反应, 减少了因衍生造成的不确定因素, 以阴阳离子基团交换为原理, 能较好检测极性分子和无发色基团的化合物。氨基酸类有机磷除草剂中活泼氢多, 在溶液中能电离形成阴离子, 国外应用离子色谱法研究该类除草剂较早, 从环境领域的水质监控, 延伸水果中草甘膦和氨甲基膦酸残留检测<sup>[69]</sup>, 检出限 0.09 mg/kg, RSD 小于 1.4%。国内目前已建立净化后直接检测大豆、茶叶、谷物中草甘膦残留的离子色谱法<sup>[34-36,43]</sup>, 林森煜等<sup>[37]</sup>利用该法扩展除草剂及其代谢物种类和数目, 对谷物、水果中残留的草甘膦、氨甲基膦酸和草铵膦进行分析, 方法检出限分别为 0.047、0.033 和 0.05 mg/kg, RSD 为 0.91%~12.5%。

### 3.3 色谱-质谱联用法

近年来质谱检测器在痕量分析领域发展迅速, 检测复杂基质灵敏度高, 实现准确定性定量的色谱-质谱联用法已成为检测氨基酸类有机磷除草剂残留的首选方法。目前较多应用的色谱-质谱法主要包括气相色谱-质谱法、反相液相色谱-质谱法、离子色谱-质谱法和亲水作用色谱-质谱法。

#### 3.3.1 气相色谱-质谱法

气相-质谱法将衍生后的样品及标准物质通过选择离子模式分段采集特征离子, 国内公布测定食品中草甘膦及其代谢物的检验标准<sup>[14,15]</sup>, 定量限为 0.05 mg/kg。选择离子模式采集到的碎片离子易受基质干扰出现假阳性结果, 三重四极杆质谱技术灵敏度更高、抗干扰更强, 罗彤等<sup>[30]</sup>基于气相色谱串联质谱法的选择反应监测模式, 结合保留时间、定性定量离子对和丰度比, 分析测定茶叶中残留的草甘膦和氨甲基膦酸, 定量结果更为准确, 检出限分别为

0.01、0.005 mg/kg, RSD 为 3.0%~7.3%。

#### 3.3.2 液相色谱-质谱法

##### (1)反相液相色谱-质谱法

液质联用技术对衍生与否的样品均能准确、灵敏测定, 方法较为成熟。国内较多研究及现行标准<sup>[16-17,20]</sup>以电喷雾离子源正离子模式、多反应监测模式质谱条件检测衍生化样品中氨基酸类有机磷除草剂残留。张燕等<sup>[29]</sup>优化质谱条件发现负离子扫描得到的衍生化样品的离子峰响应更好, 检出限为 0.5 µg/kg, RSD 为 0.6%~8.9%。Dasharath 等<sup>[28]</sup>也基于电喷雾离子源负离子模式建立葡萄、玉米、大豆、茶叶基质中草甘膦、AMPA、草铵膦、3-(甲基膦基)丙酸(3-methylphosphinopropionic, MPPA)、N-乙酰草铵膦残留的方法, 该方法应用在葡萄和玉米时草甘膦、AMPA、草铵膦定量限为 0.5 µg/kg, 大豆和茶叶则为 2 µg/kg, MPPA 和 N-乙酰草铵膦定量限分别为 50、100 µg/kg, RSD 为 2.1%~27%。未经衍生的样品在负离子扫描下也可准确定性定量分析, 已在鹰嘴豆、小麦、茶叶等基质中得到应用<sup>[51,56,70]</sup>。王思威等<sup>[70]</sup>建立液相色谱-串联质谱法测定荔枝和香蕉中残留的草铵膦、MPPA、N-乙酰草铵膦、2-(甲基膦基)乙酸(2-methylphosphinico-acetic acid, MPA), 检出限为 0.005~0.01 mg/kg, RSD 为 2.6%~6.3%, 其中 MPA 首次纳入食品基质中草铵膦代谢物残留的分析, 为检测方法的开发提供研究基础。

##### (2)离子色谱-质谱法

离子色谱-质谱法(ion chromatography mass spectrometry, IC-MS)直接测定非衍生的样品时多采用负离子扫描模式, 这也提示直接测定氨基酸类有机磷除草剂时更适合在负离子模式下进行分析。国内 IC-MS 法的研究较少, 杜利君等<sup>[57]</sup>建立直接测定苹果、胡萝卜中草甘膦残留量的方法, 检出限为 0.03 mg/kg, RSD 为 6.2%~12%, 能满足检验需要。国外应用 IC-MS 法研究氨基酸类有机磷除草剂残留较为全面, 已在谷物、水果、蔬菜基质中得到应用<sup>[52,60,61]</sup>。Adams 等<sup>[60]</sup>、Melton 等<sup>[61]</sup>结合 QuPPe 前处理方案建立谷物、水果中草甘膦(AMPA、N-乙酰 AMPA)和草铵膦(MPPA、N-乙酰草铵膦)残留的方法, 新增代谢物 N-乙酰草甘膦, 拓宽了 QuPPe-IC-MS 法的监测范围, 除 AMPA 和 N-乙酰 AMPA 检出限为 0.05 mg/kg 外, 其余除草剂及其代谢物检出限为 0.01 mg/kg, RSD 为 1%~12%。限制 IC-MS 法发展的重要原因是离子色谱仪的成本远大于仅需更换特定色谱柱耗材的亲水作用色谱-质谱法。

##### (3)亲水作用色谱-质谱法

采用极性固定相的亲水作用色谱(hydrophilic interaction chromatography, HILIC)在分析传统反相液相色谱不保留的极性化合物具有明显优势, 样品制备简单, 无需衍生。近年来国内外研究应用 HILIC-MS 法检测极性化合物的趋势上升<sup>[40,48-50,62]</sup>, 国内针对食品中残留的草甘膦及其代谢物(AMPA)、草铵膦及其代谢物(MPPA、N-乙酰草

铵磷)已制定检验标准<sup>[18,19]</sup>,除茶叶检出限为 0.1 mg/kg 外,其余食品检出限为 0.05 mg/kg,符合 GB 2763 规定的检测要求。欧盟农药残留参考实验室公布官方 QuPPe 检测方法以来,不断完善食品基质的种类、除草剂和代谢物的数目,最新版修订方法<sup>[58]</sup>已囊括双丙氨磷、草铵磷、草甘膦及其相应的代谢物,应用 HILIC-MS 法除含水量小于 80%的食品基质检出限为 0.1 mg/kg 外,其余高含水量食品基质检出限为 0.02 mg/kg, RSD 为 1%~12%,比国内标准方法更为全面、灵敏。

3.4 毛细管电泳法

毛细管电泳法借助高压直流电场,使样品在弹性石英毛细管中因淌度和分配的差异得以分离。国外研究应用毛细管电泳法较早, Yoshiaki 等<sup>[71]</sup>建立 CE-MS 方法直接测定茶叶中草甘膦、AMPA、草铵磷、MPPA 和双丙氨磷的

残留,对样品前处理要求低,检出限为 0.5~10 mg/kg, RSD 为 1.3%~27.7%。Sung 等<sup>[72]</sup>建立苹果中草甘膦、AMPA 和草铵磷的毛细管电泳法,检出限为 1~10 μg/kg, RSD 为 11%~24%。Gotti 等<sup>[53]</sup>将 SPE 净化后衍生的小麦样品在胶束电动毛细管电泳下分析草甘膦和氨甲基膦酸的残留,检出限分别为 0.1 和 0.05 mg/kg, RSD 小于 6.5%。Wei 等<sup>[38]</sup>将含草甘膦和草铵磷的西兰花、大豆衍生样品进入连接微流控芯片的毛细管电泳仪, 65 s 即可实现检测分离,检出限分别为 0.05 和 0.02 μg/kg, RSD 为 1.1%~3.4%。毛细管电泳法在环境水、土壤分析领域应用较广,多为实验室研究用,国内虽未推广至食品中氨基酸类有机磷除草剂残留的常规检测,仍具有一定的发展前景。

近年来植物源性食品中氨基酸类有机磷除草剂残留分析方法的研究情况总结如表 3。

表 3 植物源性食品中氨基酸类有机磷除草剂残留分析方法概述  
Table 3 Overview of analytical methods of amino acid organophosphorus herbicides in plant-derived foods

|                 | 食品基质              | 前处理方法       | 分析方法     | 文献               |
|-----------------|-------------------|-------------|----------|------------------|
| 直接测定法           | 桔                 | -           | IC-CD    | [69]             |
|                 | 茶叶                | -           | CE-MS    | [71]             |
|                 | 荔枝、香蕉             | -           | LC-MS    | [70]             |
|                 | 咖啡鲜果              | -           | HILIC-MS | [40]             |
|                 | 水果、蔬菜             | -           | 酶抑制速测卡   | [63]             |
|                 | 茶叶                | -           | 农药残留速测仪  | [64]             |
|                 | 玉米、小麦、大豆          | -           | ELASA    | [65, 66]         |
|                 | 苹果、土豆             | -           | 荧光传感器    | [67, 68]         |
|                 | 茶叶                | QuEChERS    | LC-MS    | [56]             |
|                 | 水果、蔬菜             | QuEChERS    | IC-MS    | [57]             |
|                 | 谷物、水果、蔬菜          | QuPPe       | HILIC-MS | [62]             |
|                 | 谷物、葡萄、辣椒          | QuPPe       | IC-MS    | [60, 61]         |
|                 | 鹰嘴豆、小麦            | SPE;QuPPe   | LC-MS    | [51]             |
|                 | 大豆                | QuPPe+SPE   | HILIC-MS | [50]             |
|                 | 稻米、水果、蔬菜、茶叶       | SPE         | HILIC-MS | [48, 49]         |
|                 | 麦芽、玉米、大麦茶         | SPE         | IC-MS    | [52]             |
|                 | 大豆、大米、面粉、谷物、柑橘、茶叶 | 液液萃取+SPE    | IC-CD    | [34-37, 43]      |
|                 | 小麦                | 液液萃取+衍生     | LC-UVD   | [39]             |
|                 | 西兰花、大豆            | 液液萃取+衍生     | CE-LIFD  | [38]             |
|                 | 茶叶                | QuEChERS+衍生 | GC-MS    | [30]             |
| 间接测定法<br>(衍生化法) | 桃、水果、蔬菜、谷物、茶叶     | QuEChERS+衍生 | LC-MS    | [29, 31, 41, 54] |
|                 | 水果、蔬菜             | SPE+衍生      | GC-ECD   | [44]             |
|                 | 大豆、玉米             | SPE+衍生      | GC-FPD   | [46]             |
|                 | 小麦                | SPE+衍生      | CE-UVD   | [53]             |
|                 | 茶叶                | SPE+衍生      | LC-MS    | [42, 45]         |
|                 | 柑橘                | 液液萃取+SPE+衍生 | GC-FPD   | [33]             |
|                 | 苹果, 中药            | 液液萃取+SPE+衍生 | GC-NPD   | [23, 27]         |
|                 | 大豆                | 液液萃取+SPE+衍生 | LC-UVD   | [25]             |
|                 | 桔、板栗、谷物           | 液液萃取+SPE+衍生 | LC-FLD   | [24, 32, 47]     |
|                 | 葡萄、玉米、大豆、茶叶       | 液液萃取+SPE+衍生 | LC-MS    | [26, 28]         |

## 4 总结与展望

氨基酸类有机磷除草剂理化性质特殊, 对痕量分析造成一定难度, 现有检验标准和检测方法尚未囊括多种除草剂及其代谢物, 为加强对食品中的该类农药残留进行监测和控制, 选择合适的分析方法对提高检测的准确度和灵敏度至关重要。

液液萃取简便易操作, 但是存在有机溶剂用量大、污染环境等缺点; 固相萃取节省溶剂、可批量操作, 仍需要有机溶剂来淋洗活化, 耗时久且可供选择的吸附剂单一, 串联多个净化小柱易加大工作量和成本; 改良的 QuEChERS 法无需淋洗、洗脱等繁琐步骤, 能结合样品特点选择多种净化材料, 满足复杂基质的净化要求; QuPPE 法虽适应强极性的氨基酸类有机磷除草剂残留检测, 但对分析仪器有较高的要求。目前现有分析方法多将不同前处理方法整合优化, 在提高目标化合物灵敏度的同时, 也避免干扰物对仪器造成损害。对于受仪器限制的常规实验室, 建议选择衍生化法间接分析测定除草剂残留; 不受耗材、仪器成本制约时优先考虑改良的 QuEChERS 法和 QuPPE 法。随着分析技术和分析设备的更新, 自动化、在线化的前处理设备与仪器联用具有较广发展前景。

色谱-质谱联用技术目前已在氨基酸类有机磷除草剂残留检测取得阶段性成果, 除草剂衍生与否均能得到准确、灵敏的测定, 但需要在实验室内进行, 仪器购买成本高。国内针对极性农药的快速检测技术仍有较大提升空间, 在保证提高检验效率的前提下, 选择符合分析要求的前处理方法, 使快速筛选与仪器分析技术相互补充, 联用生物快速检测法和亲水作用色谱-质谱法进行快速筛查和确证是新的发展趋势, 需要加快生物传感器等基础研究的科研成果转化, 形成更为专一、灵敏、量化的分析方案, 为食品质量安全检测监管工作提供技术支撑。

为促进氨基酸类有机磷除草剂在植物源性食品中的科学使用, 需要不断完善残留限量标准和分析技术, 确保食品质量安全, 同时需要加强膳食暴露、残留量和毒性分析等综合研究, 防范食品安全风险, 维护人民群众生命安全和身体健康。

## 参考文献

- [1] 王秀君, 郎志宏, 单安山, 等. 氨基酸生物合成抑制剂类除草剂作用机理及耐除草剂转基因植物研究进展[J]. 中国生物工程杂志, 2008, 28(2): 110-116.  
Wang XJ, Lang ZH, Shan AS, et al. Advances in mechanism of herbicide in inhibiting amino acid biosynthesis and herbicide-tolerant transgenic plants [J]. China Biotechnol, 2008, 28(2): 110-116.
- [2] 国家农业部海关总署. 农业部公告 2203 号《中华人民共和国进出口农药管理名录》[EB/OL]. [2014-12-24]. <http://www.moa.gov.cn/govpublic>.  
General Administration of Customs of the Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Announcement of the Ministry of Agriculture
- No. 2203 Management list of imported and exported pesticides of the People's Republic of China [EB/OL]. [2014-12-24]. <http://www.moa.gov.cn/govpublic>.
- [3] 农业部农业检定所. 农药登记数据 [EB/OL]. [2020-3-30]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml>.  
Agricultural verification Institute of the Ministry of Agriculture. Pesticide registration database [EB/OL]. [2020-3-30]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml>.
- [4] 中村茂博, 進藤裕明, 施建民, 等. 新颖茎叶处理除草剂草硫磷 (touchdown)[J]. 世界农药, 1992, (2): 59-62, 48.  
Hiroshi N, Shinto YM, Shi JM, et al. Glyphosate (touchdown), a new herbicide for stem and leaf treatment [J]. World Pestic, 1992, (2): 59-62, 48.
- [5] 毛婵娟, 解洪杰, 宋小玲, 等. 麦冬草对草甘膦耐药性的形态学机制 [J]. 杂草学报, 2016, 34(1): 1-7.  
Mao CJ, Xie HJ, Song XL, et al. Morphological mechanism of natural glyphosate-tolerance of the lilyturfs [J]. J Weed Sci, 2016, 34(1): 1-7.
- [6] 毛婵娟. 麦冬草的草甘膦耐药性研究及抗性新基因的发掘[D]. 南京: 南京农业大学, 2015.  
Mao CJ. Study on glyphosate resistance of *Ophiopogon japonicus* and discovery of new resistance genes [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2015
- [7] 张文龙, 姜晓, 尹俐, 等. 草甘膦致生殖细胞毒性效应及机制的初步研究[J]. 局解手术学杂志, 2017, 26(11): 781-785.  
Zhang WL, Jiang X, Yin L, et al. Preliminary study on adverse effects and mechanism of germ cells induced by glyphosate [J]. J Reg Anat Operat Surg, 2017, 26(11): 781-785.
- [8] 赵焕焕, 庚天琦, 张燕, 等. 草甘膦对雄性大鼠睾酮合成的影响[J]. 生态毒理学报, 2018, 13(5): 242-247.  
Zhao HH, Geng TQ, Zhang Y, et al. Effects of glyphosate on testosterone synthesis in male rats [J]. Asian J Ecotoxicol, 2018, 13(5): 242-247.
- [9] 范甜甜. 草甘膦类除草剂农达对雄性小鼠生殖与免疫功能影响的研究 [D]. 济南: 济南大学, 2018.  
Fan TT. Effects of glyphosate herbicide roundup on reproductive and immunologic function of male mice [D]. Jinan: Jinan University, 2018.
- [10] 董天宇. 孕期草铵磷暴露对子代肠道菌群和神经发育的影响[D]. 南京: 南京医科大学, 2019.  
Dong TY. Effects of exposure to oxalophosphate during pregnancy on intestinal microflora and neurodevelopment of offspring [D]. Nanjing: Nanjing Medical University, 2019.
- [11] Herzine A, Laugeray A, Feat J, et al. Perinatal exposure to glufosinate ammonium herbicide impairs neurogenesis and neuroblast migration through cytoskeleton destabilization [J]. Front Cell Neurosci, 2016, 10: 191.
- [12] Ameziane H, Anthony L, Olivier R, et al. Neuroblasts disturbances induced by perinatal exposure to glufosinate ammonium [J]. Toxicol Lett, 2014, 229(S): S91.
- [13] GB 2763-2019 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].  
GB 2762-2019 National food safety standard-Limit of pollutants in food [S].
- [14] NY/T 1096-2006 食品中草甘膦残留量测定[S].  
NY/T 1096-2006 Determination of glyphosate residues in food [S].

- [15] GB/T 23750-2009 植物性产品中草甘膦残留量的测定 气相色谱-质谱法[S].  
GB/T 23750-2009 Determination of glyphosate residues in plant produces-Gas chromatography-mass spectrometry method [S].
- [16] SN/T 1923-2007 进出口食品中草甘膦残留量的检测方法 液相色谱-质谱/质谱法[S].  
SN/T 1923-2007 Determination of glyphosate residues in food for import and export-Liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry method [S].
- [17] SN/T 3983-2014 出口食品中氨基酸类有机磷除草剂残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法[S].  
SN/T 3983-2014 Determination of phosphonic and amino acid group-containing herbicides residues in foodstuffs for export-Liquid chromatography - mass spectrometry/mass spectrometry method [S].
- [18] SN/T 4655-2016 出口食品中草甘膦及其代谢物残留量的测定方法 液相色谱-质谱/质谱法[S].  
SN/T 4655-2016 Determination of glyphosate and its metabolite residues in foodstuffs for export-Liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry method [S].
- [19] SN/T 4850-2017 出口食品中草铵膦及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法[S].  
SN/T 4850-2017 Determination of glufosinate-ammonium and its metabolite residues in foodstuffs for export- Liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry method [S].
- [20] GB 23200.108-2018 食品安全国家标准 植物源性食品中草铵膦残留量的测定 液相色谱-质谱联用法[S].  
GB 23200.108-2018 National food safety standard-Determination of glufosinate-ammonium residues in foods of plant origin-LC-MS/MS method [S].
- [21] DB22/T 1621-2012 稻米中草甘膦残留量的测定 气相色谱-质谱/质谱法[S].  
DB22/T 1621-2012 Determination of glyphosate residues in rice- Gas chromatography-mass/mass spectrometry method [S].
- [22] DB/T 3301-2018 茶鲜叶中草铵膦残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S].  
DB/T 3301-2018 Determination of glufosinate-ammonium residues in tea fresh leaves-Liquid chromatography-tandem mass spectrometry method [S].
- [23] 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.
- [24] 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]. 分析试验室, 2008, 27(Z2): 170-172.  
Zhi JL, Mou RX, Chen MX, *et al.* Determination of glyphosate and aminomethylphosphate residues in grain by post column derivatization liquid chromatography [J]. Chin J Anal Lab, 2008, 27(Z2): 170-172.
- [25] 孙钰洁, 王洪海, 王祯胤, 等. 新型柱前衍生试剂高效液相色谱法检测大豆中残留草甘膦及其代谢产物氨基磷酸[J]. 分析化学, 2009, 37(Z1):588.  
Sun YJ, Wang HH, Wang ZY, *et al.* Determination of residual glyphosate and its metabolite aminomethyl phosphoric acid in soybean by a new precolumn derivatization reagent high performance liquid chromatography [J]. Chin J Anal Chem, 2009, 37(Z1): 588.
- [26] 赵春华, 左于一菲, 孙倩. 高效液相色谱-串联质谱法检测茶叶中痕量草胺膦、草甘膦及其代谢物氨基磷酸残留[J]. 化学分析计量, 2018, 27(5): 96-101.  
Zhao CH, Zuo YYF, Sun Q. Determination of trace glufosinate, glyphosate and its metabolites residue in tea by HPLC-MS/MS [J]. Chem Anal Meter, 2018, 27(5): 96-101.
- [27] 王天玉. 中药材中 5 种特殊农药的残留分析方法研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.  
Wang TY. Analysis of five special pesticide residues in Chinese herbal medicines [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011.
- [28] Dasharath PO, Sandip H, Arnab G, *et al.* Optimization and validation of a residue analysis method for glyphosate, glufosinate, and their metabolites in plant matrixes by liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. J AOAC Int, 2017, 100(3): 631-639.
- [29] 张燕, 舒平, 陆敏, 等. 分散固相萃取/衍生化-高效液相色谱-串联质谱法同时测定水和食品中草甘膦、草铵膦和氨基磷酸残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(4): 1422-1428.  
Zhang Y, Shu P, Lu M, *et al.* Simultaneous determination of glyphosate, glufosinate and aminomethyl residues in water and foods by dispersive solid phase extraction/derivatization-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(4): 1422-1428.
- [30] 罗彤, 付文雯, 郭卢云, 等. QuEChERS-气相色谱-三重四级杆串联质谱法测定茶叶中草甘膦和氨基磷酸残留[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(14): 153-158.  
Luo T, Fu WW, Guo LY, *et al.* Determination of glyphosate and aminomethyl phosphonic acid residues in tea by QuEChERS and gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Food Res Dev, 2018, 39(14): 153-158.
- [31] 乔成奎, 王超, 黄玉南, 等. 桃果实叶片和土壤草甘膦和氨基磷酸残留的 HPLC-MS/MS 检测方法[J]. 园艺学报, 2017, 44(3): 566-574.  
Qiao CK, Wang C, Huang YN, *et al.* Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid residues in peach fruit, leaf and soil by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Acta Horti Sin, 2017, 44(3): 566-574.
- [32] 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.
- [33] 鲁俊, 刘一平, 胡菁, 等. 草甘膦在柑橘中的残留及消解动态研究[J]. 广东化工, 2019, 46(1): 9, 17.  
Lu J, Liu YP, Hu J, *et al.* Residues and dissipation dynamics of glyphosate in citrus [J]. Guangdong Chem Ind, 2019, 46(1): 9, 17.
- [34] 高琳, 陈百莹, 张阿惜, 等. 亚铁氰化钾乙酸锌净化-离子色谱法检测转基因大豆的草甘膦残留[J]. 农药, 2016, 55(2): 111-114.  
Gao L, Chen BY, Zhang AX, *et al.* Determination of glyphosate residues in transgenic soybean by ion chromatography after purifying using potassium ferrocyanide-zinc acetate [J]. Agrochemicals, 2016, 55(2): 111-114.
- [35] Piotr K, Bożena Ł. Liquid chromatographic determination of glyphosate

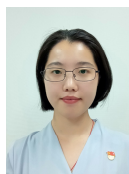


- and aminomethylphosphonic acid residues in rapeseed with MS/MS detection or derivatization/fluorescence detection [J]. *Open Chem*, 2015, 13(1): 1011–1019.
- [36] 黄嘉乐, 李秀英, 林森煜, 等. 离子色谱法测定茶叶中草甘膦的残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(5): 1895–1900.
- Huang JL, Li XY, Lin SY, *et al.* Determination of glyphosate residues in tea by ion chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(5): 1895–1900.
- [37] 林森煜, 黄嘉乐, 李秀英, 等. 离子色谱法测定食品中草铵膦、草甘膦和氨基甲膦酸的残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(5): 1887–1894.
- Lin SY, Huang JL, Li XY, *et al.* Determination of glyphosate glufosinate and (aminomethyl) phosphonic acid residues by ion chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(5): 1887–1894.
- [38] Wei X, Gao X, Zhao L, *et al.* Fast and interference-free determination of glyphosate and glufosinate residues through electrophoresis in disposable microfluidic chips (Article) [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1281: 148–154.
- [39] Rojano-Delgado AM, Priego-Capote F, De-Prado R, *et al.* Qualitativ e/q uantitative strategy for the determination of glufosinate and metabolites in plants [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2014, 406(2): 611–620.
- [40] 张月, 吕岱竹, 韩丙军, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定咖啡鲜果中草铵膦及其代谢产物残留[J]. *农药学报*, 2014, 16(6): 734–739.
- Zhang Y, Lv DZ, Han BJ, *et al.* Determining residues of glufosinate-ammonium and its metabolites in coffee cherries by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2014, 16(6): 734–739.
- [41] 杨梅, 孙思, 刘文锋, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中草甘膦和草铵膦的残留量[J]. *食品科学*, 2019, 40(10): 337–343.
- Yang M, Sun S, Liu WF, *et al.* Determination of glyphosate and glufosinate-ammonium residues in tea by UPLC-MS/MS [J]. *Food Sci*, 2019, 40(10): 337–343.
- [42] 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、氨基甲膦酸及草铵膦的残留[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 performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2015, 43(2): 271–276.
- [43] 罗彤, 付文雯, 郭卢云, 等. 离子色谱法测定不同谷物中草甘膦残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(1): 161–166.
- Luo T, Fu WW, Guo LY, *et al.* Determination of glyphosate residues in different kinds of grains by ion chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(1): 161–166.
- [44] 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]. *Agrochemicals*, 2006, 45(4): 261–262.
- [45] 叶美君, 陆小磊, 刘相真, 等. 柱前衍生-超高效液相色谱-串联质谱测定茶叶中草甘膦、草铵膦及主要代谢物氨基甲膦酸残留[J]. *色谱*, 2018, 36(9): 873–879.
- Ye MJ, Lu XL, Liu XZ, *et al.* Determination of glyphosate, glufosinate, and main metabolite aminomethyl phosphonic acid residues in dry tea using ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2018, 36(9): 873–879.
- [46] Watanabe S. Rapid analysis of glufosinate by improving the bulletin method and its application to soybean and corn [J]. *J Food Hyg Soc Jpn*, 2002, 43(3): 169–172.
- [47] 谢建军, 朱亚红, 朱嘉虹. 除草剂双丙氨膦及代谢物草铵膦在土壤与桔子中的残留测定[J]. *农药*, 2003, 42(8): 18–20.
- Xie JJ, Zhu YH, Zhu JH. Residue determination of herbicide dipropylphosphine and metabolite glyphosate in soil and orange [J]. *Agrochemicals*, 2003, 42(8): 18–20.
- [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 aminomethylphosphonic acid in plant-derived foodstuff by aqueous normal phase (ANP) chromatography-tandem mass spectrometric method [J]. *J Instrum Anal*, 2013, 32(2): 199–204.
- [49] 江燕, 曹赵云, 贾瑞琳, 等. 亲水作用色谱-串联质谱法测定稻米中的草甘膦和氨基甲膦酸残留量[J]. *色谱*, 2012, 30(1): 39–44.
- Jiang Y, Cao ZY, Jia RL, *et al.* Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in rice using hydrophilic interaction chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(1): 39–44.
- [50] Narong C, Tiffany H. Direct determination of glyphosate, glufosinate, and AMPA in soybean and corn by liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2016, 408(18): 4995–5004.
- [51] Biancamaria C, Ivan P, Lavinia L, *et al.* Rapid and reliable detection of glyphosate in pome fruits, berries, pulses and cereals by flow injection-mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2019, 310: 125813.
- [52] Nagatomi Y, Yoshioka T, Yanagisawa M, *et al.* Simultaneous LC-MS/MS analysis of glyphosate, glufosinate, and their metabolic products in beer, barley tea, and their ingredients [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2013, 77(11): 2218–2221.
- [53] Gotti R, Fiori J, Bosi S, *et al.* Field-amplified sample injection and sweeping micellar electrokinetic chromatography in analysis of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in wheat [J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1062: 357–364.
- [54] 冯月超, 马立利, 贾丽, 等. 多壁碳纳米管分散固相萃取-液质联用技术测定茶叶中草甘膦、草铵膦、氨基甲膦酸残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(4): 1147–1154.
- Feng YC, Ma LL, Jia L, *et al.* Determination of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid residues in tea by liquid chromatography-tandem mass spectrometry using multi-walled carbon nanotubes as dispersive solid-phase extraction sorbent [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(4): 1147–1154.
- [55] Michelangelo A, Steven JL, Darinka S, *et al.* Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce [J]. *J AOAC Int*, 2003, 86(2): 12–431.
- [56] 曹慧, 郑军科, 黄丽英, 等. QuEChERS—UPLC/MS/MS 快速测定茶叶中的草甘膦和氨基甲膦酸[J]. *食品与机械*, 2016, (4): 84–87.
- Cao H, Zheng JK, Huang LY, *et al.* Fast determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid residues in tea by QuEChERS and UPLC/MS/MS [J]. *Food Mach*, 2016, (4): 84–87.

- [57] 杜利君, 花锦, 赵悠悠, 等. 分散固相萃取-离子色谱质谱法测定水果和蔬菜中的草甘膦残留量[J]. 分析实验室, 2017, 36(11): 1277-1280.
- Du LJ, Hua J, Zhao YY, *et al.* Determination of glyphosate residues in fruits and vegetables by dSPE-ion chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2017, 36(11): 1277-1280.
- [58] Anastassiades M, Kolberg DI, Eichhorn E, *et al.* Quick method for the numerous highly polar pesticides in food of involving extraction with acidified methanol and LC-MS/MS measurement (QuPPe method, version 11) [EB/OL]. [2020-02-12]. [Htt ps://w ww.eu rl-pes ticide s.eu/u serfile s/file/EurlSRM/meth\\_QuPPe\\_PO\\_V11\(1\).pdf](http://www.eu-rl-pesticide-seu-u-serfile.s/file/EurlSRM/meth_QuPPe_PO_V11(1).pdf)
- [59] Ismail C, Atilla Y, Yusuf T, *et al.* Glyphosate reduced seed and leaf concentrations of calcium, manganese, magnesium, and iron in non-glyphosate resistant soybean [J]. Eur J Agron, 2009, 31(3): 114-119.
- [60] Adams S, Guest J, Dickinson M, *et al.* Development and validation of ion chromatography-tandem mass spectrometry-based method for the multiresidue determination of polar ionic pesticides in food [J]. J Agric Food Chem, 2017, 65(34): 7294-7304.
- [61] Melton LM, Taylor MJ, Flynn, *et al.* The utilisation of ion chromatography and tandem mass spectrometry (IC-MS/MS) for the multi-residue simultaneous determination of highly polar anionic pesticides in fruit and vegetables (Article) [J]. Food Chem, 2019, 298: 125028
- [62] Herrera LS, Scholten J, Kiedrowska B, *et al.* Method validation and application of a selective multiresidue analysis of highly polar pesticides in food matrices using hydrophilic interaction liquid chromatography and mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2019, 1594: 93-104.
- [63] 周颖雪, 杨雅雅. 酶抑制率法与速测卡法在食品安全监管工作中的应用[J]. 现代食品, 2019, (19): 154-157.
- Zhou YX, Yang YY. Application of enzyme inhibition rate method and quick test card method in food safety supervision [J]. Mod Food, 2019, (19): 154-157.
- [64] 喻足衡, 李奕, 陈正波. 茶叶草甘膦农残快速检测试验[J]. 食品安全导刊, 2019, 41(8): 12, 15.
- Yu ZH, Li Y, Chen ZB. Rapid detection of glyphosate residue in tea [J]. Chin Food Saf Magaz, 2019, 41(8): 12, 15.
- [65] 潘熙萍. 除草剂麦草畏和草甘膦免疫检测方法的建立[D]. 杭州: 杭州师范大学, 2012.
- Pan XP. Development of immunsorbent assay for the determination of the herbicide dicamba and glyphosate [D]. Hangzhou: Hangzhou Normal University, 2012.
- [66] Emily GFR. Survey of glyphosate residues in honey, corn and soy products [J]. J Environ Anal Toxicol, 2014, 5(1): 249.
- [67] 郭佳佳. 基于金纳米和量子点“turn-on”型荧光传感器检测果蔬中农药残留的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2015.
- Guo JJ. CdTe quantum dots and gold nanoparticles for turn-on fluorescence detection of pesticides [D]. Changchun: Jilin University, 2015.
- [68] 兰诗玉. 量子点荧光传感器的构建及农药残留检测研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- Lan SY. Study on fluorescence detection of pesticide residues using quantum dots [D]. Chongqing: Chongqing University, 2018.
- [69] Dimitrakopoulos IK, Thomaidis NS, Megoulas NC, *et al.* Effect of suppressor current intensity on the determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid by suppressed conductivity ion chromatography [J]. J Chromatogr A, 2010, 1217(22): 3619-3627.
- [70] 王思威, 曾广丰, 刘艳萍, 等. 基于高效液相色谱-三重四极杆质谱技术测定荔枝和香蕉中的草铵膦及 3 种代谢物[J]. 色谱, 2019, 37(1): 93-99.
- Wang SW, Zeng GF, Liu YP, *et al.* Determination of glufosinate-ammonium and its three metabolites in litchi and banana by high performance liquid chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2019, 37(1): 93-99.
- [71] Yoshiaki I, Reiko II, Satoshi C, *et al.* Analysis of phosphorus-containing amino acid-type herbicides by capillary electrophoresis/mass spectrometry using a chemically modified capillary having amino groups [J]. J Pharm Soc Jpn, 2010, 56(5): 606-612.
- [72] Sung IH, Lee YW, Chung DS. Liquid extraction surface analysis in-line coupled with capillary electrophoresis for direct analysis of a solid surface sample [J]. Anal Chim Acta, 2014, 838: 45-50.

(责任编辑: 韩晓红)

## 作者简介



曹佳音, 硕士研究生, 主要研究方向为中药质量控制与安全性研究。  
E-mail: tcmjyc2018@163.com



苗水, 副主任药师, 硕士生导师, 主要研究方向为中药、天然药物及保健食品和有害残留物的质量标准研究。  
E-mail: qmiao2008@163.com



季申, 主任药师, 博士生导师, 主要中药、天然药物及保健食品质量控制和安全性检测方法研究。  
E-mail: jishen2013@163.com