

# 食品中农药多残留快速检测方法研究进展

李栋梁<sup>1</sup>, 欧阳萍<sup>2</sup>, 寇 康<sup>3</sup>, 王伟华<sup>1\*</sup>

(1. 塔里木大学食品科学与工程学院, 阿拉尔 843300; 2. 新正检验检测有限公司, 乌鲁木齐 830000;  
3. 塔里木大学化学化工学院, 阿拉尔 843300)

**摘 要:** 过度使用或滥用农药会导致其部分残留存于食物中, 从而威胁人类健康。因此, 在食品安全监管中, 对农药残留的快速灵敏检测是十分必要的。传统的检测方法耗时久, 且大多针对单组分检测, 在实际应用中会受到一定限制。对农药多残留快速检测技术的开发能够克服目前传统方法的局限性, 实现对农药残留快速、灵敏、多组分同时检测。本文综述了农药多残留快速检测方法的最近进展, 详细介绍了基于抗体、适配体和分子印迹聚合物 3 种识别元件的农药多残留快速检测方法。此外, 讨论了近红外光谱技术、表面增强拉曼光谱技术和芯片技术在农药多残留快速检测中的应用, 旨在为农药多残留快速检测技术的进一步发展提供参考。

**关键词:** 农药多残留; 识别元件; 快速检测

## Research progress on rapid detection methods of pesticide residues in food

LI Dong-Liang<sup>1</sup>, OUYANG Ping<sup>2</sup>, KOU Kang<sup>3</sup>, WANG Wei-Hua<sup>1\*</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Tarim University, Alar 843300, China; 2. Xinjiang Xinzheng Inspection and Testing Company Limited, Urumqi 830000, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Tarim University, Alar 843300, China)

**ABSTRACT:** Excessive use or abuse of pesticides will lead to some residues in food, which will threaten human health. Therefore, in the food safety supervision, the rapid and sensitive detection of pesticide residues is very necessary. Traditional detection methods are time-consuming and mostly for single component detection, which will be limited in practical application. The development of rapid detection technology for pesticide residues can overcome the limitations of traditional methods and realize the rapid, sensitive and multi-component simultaneous detection of pesticide residues. This paper reviewed the recent progress of rapid detection methods of pesticide multi-residues, and introduced in detail the rapid detection methods of pesticide multi-residues based on 3 kinds of recognition elements: Antibody, aptamer and molecularly imprinted polymer. In addition, this paper discussed the applications of near infrared spectroscopy, surface enhanced Raman spectroscopy and chip technology in the rapid detection of pesticide residues, aiming to provide references for the further development of rapid detection technology of pesticide residues.

**KEY WORDS:** pesticide multi-residues; identification element; rapid detection

**基金项目:** 新疆生产建设兵团科技合作计划项目(2021BC010)、塔里木大学校长基金项目(TDZKCX202105)

**Fund:** Supported by the Science and Technology Cooperation Plan Projects of Finance of Xinjiang Production and Construction Corps Finance (2021BC010), and the President's Fund Project of Tarim University (TDZKCX202105)

**\*通信作者:** 王伟华, 博士, 教授, 主要研究方向为食品营养与安全。E-mail: wangweihua6688@163.com

**\*Corresponding author:** WANG Wei-Hua, Ph.D, Professor, Tarim University, No.1188, Junken Avenue 843300, China. E-mail: wangweihua6688@163.com

## 0 引言

农药是指用于预防、控制危害农业、林业的病、虫、草、鼠和其他有害生物以及有目的地调节植物、昆虫生长的化学合成或者来源于生物、其他天然物质的一种物质或者几种物质的混合物及其制剂,在增加粮食产量、阻断昆虫传播疾病以及保护森林木材中发挥重要作用<sup>[1-2]</sup>;农药的应用能有效避免农作物的毁灭性损失,满足全球人口增长的需求<sup>[3-4]</sup>。全世界每年消耗 30 亿公斤农药<sup>[5]</sup>,而只有 1%的农药能够被有效用于控制既定目标<sup>[6]</sup>,大量农药残留渗透到环境其他介质中,对人类健康构成威胁<sup>[7]</sup>。

传统的农药残留检测方法有气相色谱法、液相色谱法、色谱技术与质谱联用法等<sup>[8]</sup>。农药残留传统检测方法具有灵敏度高和特异性强等优点,但其操作时需要复杂的仪器设备,并且分析成本高、耗时长,在分析痕量水平之前要经过复杂的预处理<sup>[9]</sup>。农药残留快速检测方法应运而生,比如免疫分析技术<sup>[10]</sup>、电化学技术<sup>[11]</sup>和酶抑制技术<sup>[12]</sup>等,能够快速灵敏地检测农药残留,但精确度和准确度不及传统精密仪器。当检测样品数量较大时,可作为传统仪器检测方法的补充手段进行预筛查。因此,迫切需要研究既能快速灵敏又能精确准确地检测农药多残留的新方法。

然而农药残留快速检测方法大多针对单组分检测,对多组分的检测研究较少<sup>[13]</sup>,在实际中,食品中所含的农药残留都在两种或两种以上。因此,农药的多残留快速检测更能符合实际检测的需要。本文针对农药多残留快速检测,综述了基于具有广谱性和特异性的抗体、适配体和分子印迹聚合物 3 种不同识别元件的检测方法,旨在为农药多残留快速检测技术的进一步发展提供参考。

## 1 基于不同识别元件的农药多残留快速检测方法

在实际中,农药残留快速检测的难点在于识别元件需要对目标检测物具有高灵敏度和强特异性。在许多农药快速检测研究中,多采用抗体、适配体和分子印迹聚合物作为识别元件。此外,为了满足实际需求和实现多残留检测,识别元件还应对不同的农药残留分子具备广谱特异性。目前已经制备出能够同时分析多种农药残留的识别元件。

### 1.1 基于抗体的农药多残留快速检测方法

近些年,抗体在快速检测方法中常被用作高效识别元件。如在各类免疫传感器快速检测方法的构建中,抗体能够有效准确地对分析物进行结合,通过信号转换从而对食品中农药残留进行检测。针对农药多残留检测,需要制备广谱特异性抗体,大多数方法是在农药分子的母体结构上,人工设计合成通用半抗原,然后以半抗原为免疫抗原或包被抗原制备广谱特异性抗体<sup>[14]</sup>。李盼等<sup>[15]</sup>以化合物 4-(二乙氧基硫代磷酸酯基)苯甲酸为半抗原,与血蓝蛋白

偶联后免疫小鼠,获得广谱特异性单克隆抗体,对 14 种有机磷农药具有识别作用,其中对蝇毒磷、对硫磷、辛硫磷、啶硫磷 4 种农药具有较高的识别作用,其半抑制浓度(half maximal inhibitory concentration,  $IC_{50}$ )为 0.165~0.873  $\mu\text{g/mL}$ ,交叉反应率为 214%~1134%。吕俊海等<sup>[16]</sup>利用 3-苯氧基苯甲醇和琥珀酸酐合成带羧基的醚菊酯类似物,用重氮法合成对氨基苯乙酸和醚菊酯的偶氮化合物,将合成的半抗原与牛血清白蛋白(bovine albumin, BSA)及鸡卵清蛋白(ovalbumin, OVA)偶联成完全抗原,然后免疫白兔得到抗农药醚菊酯类多克隆抗体,为将来快速检测农药醚菊酯类打下了基础。秦娜<sup>[17]</sup>根据 O-(2-异丙氧基羰基苯基)硫代磷酸酯类有机磷农药的公共结构,以 O-甲基硫代磷酸二氯、水杨酸异丙酯和  $\gamma$ -氨基丁酸为原料,合成了相应的通用半抗原,然后偶联载体蛋白 BSA 免疫小鼠得到单克隆抗体,对水胺硫磷、甲基异柳磷和乙基异柳磷有明显的识别作用,对其他农药则不识别。ZHAO 等<sup>[18]</sup>合成了 8 种苯环间位羧基不同的 O,O-二乙基 O-(3-羧基苯基)硫代磷酸酯,用于制备免疫原或包被抗原,得到了广谱特异性的单克隆抗体,其对 7 种 O,O-二乙基有机磷和 6 种 O,O-二甲基有机磷表现出较高且一致的敏感性。张晓帅<sup>[19]</sup>将有机磷农药通用结构半抗原与载体蛋白 BSA 偶联制备人工抗原,以完全抗原免疫 Balb/c 小鼠,制备单克隆抗体,以间接竞争酶联免疫吸附剂测定(enzyme linked immunosorbent assay, ELISA)法进行了抗体性质鉴定。结果表明,所获得的单克隆抗体亚型为 Ig G1 型,可识别 8 种有机磷农药,其对应的  $IC_{50}$  值分别是:蝇毒磷 0.612  $\mu\text{g/mL}$ 、对硫磷 0.492  $\mu\text{g/mL}$ 、三唑磷 1.65  $\mu\text{g/mL}$ 、甲拌磷 7.23  $\mu\text{g/mL}$ 、乙拌磷 13.86  $\mu\text{g/mL}$ 、啶硫磷 11.08  $\mu\text{g/mL}$ 、二嗪农 14.39  $\mu\text{g/mL}$ 、辛硫磷 19.53  $\mu\text{g/mL}$ 。

然而在制备广谱特异性抗体时需要进行大量实验来选择合适的半抗原结构。在新型方法中通过计算机辅助,可更快速地对目标分析物进行检测。XU 等<sup>[20]</sup>使用 2D 和 3D 定量构效关系(quantitative structure-activity relationships, QSARs)来提高灵敏度和研究抗体识别。ZOU 等<sup>[21]</sup>建立了超灵敏的间接竞争荧光微球免疫分析(indirect competitive fluoromicrosphere-based immunoassay, IC-FMIA),整合了计算机模拟和实验方法,开发了快速灵敏的农药多残留分析方法,对 5 种氨基甲酸酯类农药进行检测,其  $IC_{50}$  值为 0.08~3.37  $\text{ng/mL}$ 。

随着传感器技术的发展,其在构建中引入广谱性抗体使得农药多残留在痕量水平检测下具有更高的灵敏度。DONG 等<sup>[22]</sup>利用有机磷农药的广谱性抗体作为识别元件,通过静电吸附作用与金纳米粒子结合,形成金纳米抗体标记探针,然后溶解于普鲁士蓝(Prussian blue, PB)中以提高其导电性,采用一步电沉积法在电极表面形成复合薄膜,在最佳实验条件下,该电化学免疫传感器对啶硫磷、对硫磷和甲基对硫磷混合标准液进行检测,检测范围较广

(IC<sub>2</sub>~IC<sub>80</sub>: 1.82×10<sup>-3</sup>~3.29×10<sup>4</sup> ng/mL), 灵敏度较高, 具有很好的广谱性、选择性和稳定性。LAN 等<sup>[23]</sup>建立了一种用于同时检测 7 种农药的新型多重免疫分析方法, 构建了由 7 种抗原组成的微阵列芯片, 使用纳米金进行标记, 农药的检出限为 0.02~6.45 ng/mL, 对蔬菜和水果中的农药残留进行多重分析具有重要意义。董浩玮<sup>[24]</sup>以 PB 为导电基底制备了一种新型免疫电化学传感器。在最佳的实验条件下, 有机磷(organophosphorous, OPs)的浓度与相应的电化学响应值呈现出良好的线性关系( $r^2=0.9918$ ), 检出限为 0.003 ng/mL。在实际样品的加标测试中, 回收率为 98.05%~102.05%。

虽然广谱性抗体已广泛应用于农药多残留的快速检测中, 并且具有灵敏度高、检出限低和检测范围广等优点, 但其仍存在一定缺陷, 比如免疫原设计困难、广谱性抗体无法对所有分析物具有相同的亲和力以及无法区分多类农药残留。

1.2 基于适配体的农药多残留快速检测方法

近年来, 基于适配体的农药残留检测已成为研究热点<sup>[25]</sup>。适配体是指通过指数富集(systematic evolution of ligands by exponential enrichment, SELEX)方法而筛选的单链寡核苷酸<sup>[26]</sup>, 适配体可以折叠成特殊的 3D 构象获得高亲和力和特异性, 再与靶向分子进行非共价结合<sup>[27]</sup>。与抗体相比, 适配体具有分子量低、易于合成或修饰、稳定性好和更宽的靶标范围等优势<sup>[28]</sup>。因此, 适配体在农药残留检测中也常常被用作识别元件, 随着对农药适配体筛选和优化技术的提升, 已经制备出了具有广谱特异性的适配体。常见的广谱特异性核酸适配体是通过将单个靶标改为多个靶标, 然后从 SELEX 中筛选出或加以修饰<sup>[29]</sup>。王丽<sup>[30]</sup>利用 SELEX 技术对甲拌磷、丙溴磷、水胺硫磷、氧化乐果 4 种有机磷农药的 DNA 适体进行了筛选, 结果得到 SS2-55 和 SS4-54 适体对 4 种有机磷农药的亲合活性、特异性较高, 制备出 4 种有机磷农药的广谱型适配体。LIU

等<sup>[31]</sup>通过筛选, 得到了氧化乐果和水胺硫磷的广谱适配体, 在最佳条件下, 该方法对水胺硫磷、氧化乐果的检测范围分别为 50~1000 ng/mL 和 100~500 ng/mL。

近年来, 科研者基于广谱特异性适配体开发了比色法<sup>[32]</sup>、荧光法<sup>[33]</sup>、电化学法<sup>[34]</sup>等多种快速检测农药残留的方法。具体方法及应用总结如表 1。

虽然基于适配体识别元件快速检测农药多残留技术有了很大的提升和发展, 但目前针对相同结构的多靶标广谱性适配体研究较少, 还需要筛选和制备更多的广谱性适配体, 来提高农药多残留检测效率。其次, 目前基于适配体检测农药多残留多依赖与贵金属材料的偶联, 还需要通过开发新型纳米材料和高效信号增强技术来保障检测特异性与灵敏度, 同时要将开发成本、高通量、便捷化、重复性和稳定性作为研究重点, 未来还应在结合多种检测方法上做深入研究。

1.3 基于分子印迹聚合物的农药多残留快速检测方法

分子印迹技术(molecular imprinting technology, MIT)是 Polykov 在 1931 年提出的一种分离目标分子的技术<sup>[39]</sup>, 通过人为设计, 以某一特定结构的目標物为模板合成聚合物(molecularly imprinted polymers, MIPs), 该聚合物可对该印记分子及其结构类似物进行识别并产生特异性吸附<sup>[40]</sup>(详见图 1<sup>[41]</sup>)。识别机制主要是基于模板和聚合物的官能团之间的分子作用力。作为一种人工合成的选择性材料, MIPs 具有和天然抗体相当的亲和力, 不仅可以选择性分离和捕集目标分析物, 而且其制备简单、造价低廉、可以重复使用<sup>[42]</sup>。目前, MIPs 已被确定为抗体的另一种替代品<sup>[43]</sup>, 用于分离多种目标物或结合传感器来进行分析。然而, 传统方法制备的 MIPs 对目标分析物选择范围较窄, 这限制了其在多种化合物分析中的应用, 所以开发广谱特异性 MIPs 更能满足实际需求。

表 1 适配体技术在农药残留检测中的应用  
Table 1 Application of aptamer technology in pesticide residue detection

| 检测方法 | 靶标名称                        | 实际样品      | 检测结果             | 参考文献 |
|------|-----------------------------|-----------|------------------|------|
| 比色法  | 水胺硫磷、伏杀硫磷、甲胺磷、乙酰甲胺磷、敌百虫、毒死蜱 | 河水        | 0.143~1.599 mg/L | [35] |
| 电化学法 | 丙溴磷、水胺硫磷、氧化乐果、甲拌磷           | 乳油        | 0.24~1.67 fmol/L | [36] |
|      | 敌百虫                         |           | 72.2 ng/L        |      |
| 荧光法  | 草甘磷                         | 生菜、胡萝卜    | 88.8 ng/L        | [37] |
|      | 马拉硫磷                        |           | 195.37 ng/L      |      |
|      | 毒死蜱                         |           | 0.73 ng/mL       |      |
| 荧光法  | 二嗪农                         | 12 种蔬菜和水果 | 6.7 ng/mL        | [38] |
|      | 马拉硫磷                        |           | 0.74 ng/mL       |      |

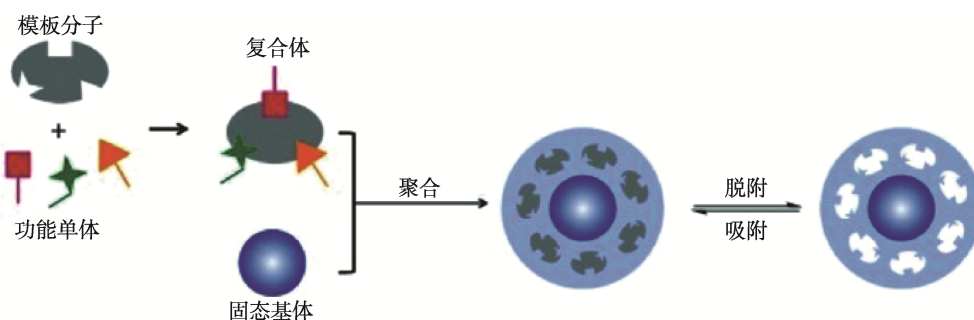


图 1 分子印迹技术图示

Fig.1 Diagram of molecular imprinting technology

目前, 广谱特异性 MIPs 已在 ELISA 分析、电化学分析和表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)分析中作为识别元件来检测农药多残留。CHEN 等<sup>[44]</sup>开发了基于分子印迹聚合物的直接竞争性 ELISA 测定方法, 以 4-(二甲氧基硫代磷酸氨基)丁酸为模板分子, 制备出能够选择性识别敌百虫和乙酰甲胺磷的分子印迹膜, 在最佳条件下, 对敌百虫和乙酰甲胺磷的检出限为 8.0 和 12.0  $\mu\text{g/L}$ 。而对牛奶中有机磷残留进行检测时, PAN 等<sup>[45]</sup>以蝇毒磷为模板分子, 合成了能够特异性识别 7 种有机磷农药(蝇毒磷、倍硫磷、毒死蜱、对硫磷、二嗪磷、皮蝇磷和杀螟硫磷)的分子聚合物, 并以此为识别元件制备了新型化学发光传感器, 对 7 种有机磷农药残留的检出限为 1~3  $\text{pg/mL}$ 。此外, YAN 等<sup>[46]</sup>制备了一种特异性分子聚合物, 用于识别扑草净和西草净, 通过 SERS 分析, 金纳米增强基底信号, 对大米和小麦两种样品进行检测, 得到检出限为 20  $\mu\text{g/kg}$ 。因此, 基于分子印迹技术的多残留检测具有响应时间短、信号稳定性好等优点, 为农药残留检测提供了巨大的潜力。

MIPs 作为一种可根据研究需求来人工合成的小分子材料, 在亲和力和灵敏度上不仅能与天然抗体相媲美, 而且还具备可重复使用的优势。在对农药多残留检测时, 既可作为质谱检测的离子源基质或者拉曼检测的信号增强基底, 也常与各类传感器联用, 实现农药多残留的快速检测<sup>[41]</sup>。但目前基于 MIPs 为识别元件的检测方法在实际应用中, 仍有一定困难, 比如模板分子洗脱不完全, 并需要消耗大量有机溶剂, 易造成模板分子外漏, 导致检测结果不准确。未来基于 MIPs 的研究, 一方面要探索一种绿色、高效、快捷且通用有机溶剂来去除模板分子, 从而简化 MIPs 的制备过程, 在新型的快速检测方法中得到更广泛的应用。另一方面, 要探索其与更多先进的分析方法的联用, 比如仿生学、计算机学及应用数学等学科领域, 通过精密调控计算, 设计识别能力更加宽泛的 MIPs, 对食品中农药多残留的前处理和检测提供更多的可能性。

## 2 其他新型快速检测方法

除了上述基于不同识别元件的农药多残留检测方法

外, 随着近红外光谱技术、表面增强拉曼光谱技术和芯片技术等新兴技术的发展, 这些技术应用在农药多残留检测中可以实现无损、快速、绿色和低成本检测。

### 2.1 基于近红外光谱技术检测多残留

近红外光谱技术已被成功应用于检测禁用农药等方面<sup>[47]</sup>, 其模型是依据光谱矩阵开发出来的, 通常基于偏最小二乘法来进行检测响应。LI 等<sup>[48]</sup>构建了竞争性自适应加重加权算法-连续投影算法(competitive adaptive reweighted sampling-successive projections algorithm, CARS-SPA)模型, 结合近红外光谱技术可对吡虫啉和氯氰菊酯进行有效快速分析。此外, 超光谱成像技术与近红外(nearinfrared, NIR)光谱技术方法结合使用可以从样品中获得光谱和空间信息, SUN 等<sup>[49]</sup>提出了一种化学分子结构结合小波变换(chemical molecular structure-wavelet transform, CMS-WT)提取特征波长的方法, 得到 4 个特征区, 利用高光谱成像系统与近红外技术相结合, 对生菜中 5 种农药残留(乐果、乙酰甲胺磷、辛硫磷、敌敌畏和阿维菌素)进行检测, 结果表明 CMS-WT 特征提取算法对于构建生菜中不同农药残留模型是可行且有效的。近红外光谱法在多残留的检测能够实现食品完整性, 除了具有无损检测的优势外, 还具有无样品制备、响应时间短、绿色、检测成本低等优点。因此, 近红外光谱分析方法在现场检测农药残留中具有很大的应用潜力。

### 2.2 基于表面增强拉曼光谱技术检测多残留

SERS 是依据一定的激发光照射被测物表面会产生不同的分子振动从而获得被测物的分子结构, 散射强度在有贵金属纳米材料的增强下, 通过分析不同特征峰对被测物进行定性定量分析<sup>[50]</sup>。其检测方法可分为直接检测(图 2a)和间接检测(图 2b)<sup>[51]</sup>。HASSAN 等<sup>[52]</sup>以银纳米粒子作为 SERS 的增强基底, 采用拉曼光谱技术对绿茶中的 3 种农药(灭多威、啉虫脒、2,4-D)进行检测, 检出限分别为  $5.58 \times 10^{-4}$ 、 $1.88 \times 10^{-4}$ 、 $4.72 \times 10^{-3} \mu\text{g/mL}$ , 该方法可准确对绿茶中 3 种农药残留进行检测。PHAM 等<sup>[53]</sup>以相同基底材料对芒果中吡虫啉、乙酰甲胺磷和胺甲萘进行检测, 检出限分别为 0.02、 $5 \times 10^{-5}$ 、 $5 \times 10^{-3} \text{mg/kg}$ 。刘磊等<sup>[54]</sup>以金纳米溶胶作为 SERS

的增强基底, 对中药材山药中倍硫磷、三唑磷、福美双农药残留进行了研究, 结果倍硫磷和三唑磷的最低检出限达到 1 mg/L, 福美双农药的最低检出限达到 0.1 mg/L。SERS 在农药多残留检测方面表现出了高灵敏度快速检测的

优点。通过设计具有灵活性、广泛的适应性和可大规模生产的 SERS 基底, 来增强拉曼散射强度从而在实际中进行无损检测。随着纳米技术的发展和仪器的改进, SERS 可以为农药的多残留分析提供经济有效的检测方法。

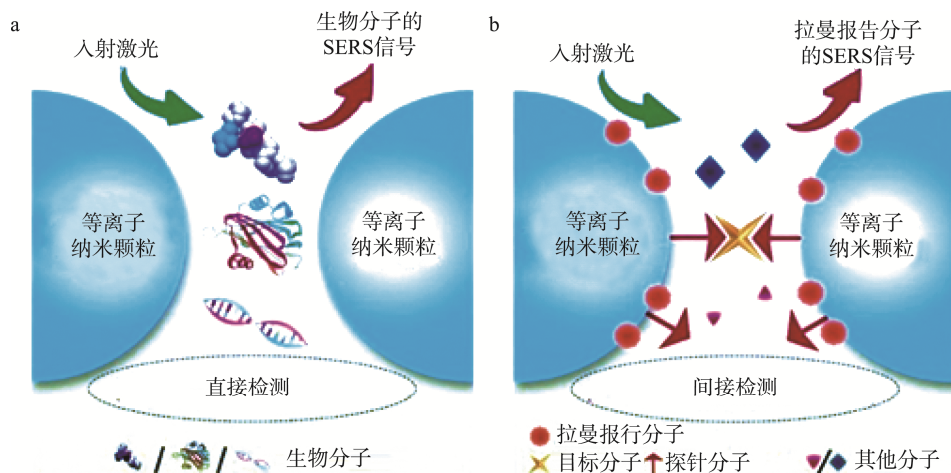


图 2 SERS 直接检测(a)和间接检测(b)的示意图

Fig.2 Scheme of the direct (a) and indirect (b) SERS detection

### 2.3 基于芯片技术检测多残留

芯片技术作为一种小型化、高集成、高通量和低成本的分析技术, 已经在生物、医学和食品领域广泛应用。芯片技术结合免疫技术, 实现了农药多残留特异性快速检测。崔海峰等<sup>[55]</sup>基于时间分辨荧光免疫层析技术和生物芯片技术, 研发农药残留快速检测荧光免疫芯片(详见图 3), 对果蔬中克百威、毒死蜱、灭蝇胺进行检测, 检出限分别为 0.02、0.5、0.5 mg/kg。赵颖等<sup>[56]</sup>建立了一种含有 10 对包被抗原与农药抗体组合的免疫芯片, 可同时检测农产品中毒死蜱、三唑磷、克百威、噻虫啉、吡虫啉、多菌灵、异菌脲、涕灭威、甲氰菊酯和百菌清共 10 种农药, 检出限达到 1.49~15.72  $\mu\text{g/L}$ , 检测仅需 1.5 h。万宇平等<sup>[57]</sup>研制 6 种农药(甲氰菊酯、多菌灵、克百威、吡虫啉、辛硫磷、灭蝇)多残留快速检测芯片试纸条, 检出限分别为 1、2、0.02、1、10、0.5 mg/kg。而孟东等<sup>[58]</sup>在此基础上实现了可视化检测, 来同时定量检测蜂蜜中多菌灵、啶虫脒、蝇毒磷 3 种农药残留, 检测范围分别为 0.4~6.4、0.3~4.8、0.75~12 ng/mL。综上, 芯片技术在食品农药多残留检测中表现出了巨大的发展潜力, 未来可与其他更多检测方法相结合, 提升芯片智能化, 为食品安全检测提供更多的智能性。

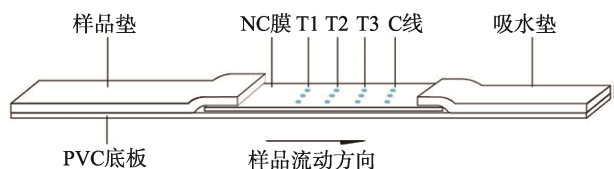


图 3 荧光免疫芯片结构图

Fig.3 Structure diagram of fluorescent immunochip

### 3 结束语

食品中的农药多残留严重威胁着人类健康, 为此开发了基于不同识别元件的快速筛选或检测农药多残留的方法。其中, 以广谱性抗体作为核心识别元件的检测方法具有准确性高、特异性强的优势, 未来可以对果蔬等农产品中的农药多残留进行快速、实时的生产监测, 从而达到产品初筛、在一定程度上降低产品检测成本和规避产品农药残留超标风险的目的。但因抗体成分主要为蛋白质类, 对使用环境和贮藏条件要求较为严格, 在实际应用中应保证适宜的监测环境。相比抗体, 以适配体为识别元件的检测方法, 不仅具有上述优势, 还克服了环境条件要求严格的局限性, 然而适配体在农药多残留检测中还面临着诸多挑战, 比如, 目前农药种类繁多, 但筛选出的广谱性适配体还远远不够, 所以筛选更多、更高效的广谱性适配体将成为解决适配体传感器深入应用这一问题的主要途径。而 MIPs 作为一种人工合成的选择性材料, 不仅同时具备以抗体、适配体作为识别元件的各种优势, 还有制备简单、成本低和可重复使用等优点。在农药多残留检测中具有很大潜力, 但 MIPs 在实际应用中仍存在一些问題, 比如模板分子洗脱不完全、定性定量不准确和农药多残留检测范围窄等。在未来的研究中, 一方面要创新或改善制备 MIPs 的方法, 来提高 MIPs 的吸附容量和对农药多残留的识别效率。另一方面, 要大力开发适用于农药多残留检测的新型 MIPs, 来实现农药多残留的快速检测。另外, 随着基因工程、计算机技术、芯片技术的发展, 未来人类可以根据需求

设计出针对农药多残留更加绿色、高效、成本低的广谱特异性识别元件,从而开发出更灵敏、更快速、更准确的新型检测方法,为我国的农业发展与人类健康提供有力保障。

## 参考文献

- [1] SYAFRUDIN M, KRISTANTI RA, YUNIARTO A, *et al.* Pesticides in drinking water-A review [J]. *Int J Environ Res Public Health*, 2021, 18(2): 468.
- [2] DAR MA, KAUSHIK G, CHIU JFV. Pollution status and biodegradation of organophosphate pesticides in the environment [M]. Amsterdam: Elsevier, 2020.
- [3] MUND MD, KHAN UH, TAHIR U, *et al.* Antimicrobial drug residues in poultry products and implications on public health: A review [J]. *Int J Food Prop*, 2017, 20(7): 1433–1446.
- [4] NSIBANDE SA, FORBES PBC. Fluorescence detection of pesticides using quantum dot materials-A review [J]. *Anal Chim Acta*, 2016, 945: 9–22.
- [5] HAYES TB, HANSEN M, KAPUSCINSKI AR, *et al.* From silent spring to silent night: Agrochemicals and the anthropocene [J]. *Elementa Sci Anthropol*, 2017, 5: 57.
- [6] BERFNARDES MFF, PAZIN M, PEREIRA LC, *et al.* Impact of pesticides on environmental and human health [J]. *Toxicology*, 2015, 7: 195–233.
- [7] NEHRA M, DILBAGHI N, MARRAZZA G, *et al.* Emerging nanobiotechnology in agriculture for the management of pesticide residues [J]. *J Hazard Mater*, 2021, 401: 123369.
- [8] 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.
- [9] LI D, HE M, CHEN B, *et al.* Metal organic frameworks-derived magnetic nanoporous carbon for preconcentration of organophosphorus pesticides from fruit samples followed by gas chromatography-flame photometric detection [J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1583: 19–27.
- [10] YAO J, WANG Z, GUO L, *et al.* Advances in immunoassays for organophosphorus and pyrethroid pesticides [J]. *TrAC Trend Anal Chem*, 2020, 131: 116022.
- [11] UMAPATHI R, GHOOEISHIAN SM, SONWAL S, *et al.* Portable electrochemical sensing methodologies for on-site detection of pesticide residues in fruits and vegetables [J]. *Coord Chem Rev*, 2022, 453: 214305.
- [12] YANG X, GU Y, WU S, *et al.* E3S Web of Conferences [C]. Research on a rapid detection method of pesticide residues in milk by enzyme inhibition, 2019.
- [13] WANG P, WU L, LU Z, *et al.* Gecko-inspired nanotentacle surface-enhanced Raman spectroscopy substrate for sampling and reliable detection of pesticide residues in fruits and vegetables [J]. *Anal Chem*, 2017, 89(4): 2424–2431.
- [14] WANG Y, WANG X, ZHANG H, *et al.* Preparation and characterization of monoclonal antibodies with high affinity and broad class specificity against zearalenone and its major metabolites [J]. *Toxins*, 2021, 13(6): 383.
- [15] 李盼, 张晓帅, 邱雨楼, 等. 有机磷农药广谱特异性单克隆抗体的制备及特性分析[J]. *江苏农业学报*, 2017, 33(6): 1415–1421.
- LI P, ZHANG XS, QIU YL, *et al.* Production and characterization of broad-specific monoclonal antibody for organophosphorus pesticides recognition [J]. *J Jiangsu Agric*, 2017, 33(6): 1415–1421.
- [16] 吕俊海, 杨静, 修成奎, 等. 农药醚菊酯抗原合成及抗体制备研究[J]. *医学动物防制*, 2021, 37(3): 228–232, 236.
- LV JH, YANG J, XIU CK, *et al.* Study on antigen synthesis and antibody preparation of etofenprox [J]. *J Med Pest Control*, 2021, 37(3): 228–232, 236.
- [17] 秦娜. O-(2-异丙氧基羰基苯基)硫代磷酸酯类农药多残留免疫分析技术研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2010.
- QIN N. Development of enzyme linked immunosorbent assay (ELISA) for the multi-residue detection of O-(2-isopropylcarbonylphenyl) thiophosphoryl amide pesticides [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2010.
- [18] ZHAO F, HU C, WANG H, *et al.* Development of a MAb-based immunoassay for the simultaneous determination of O,O-diethyl and O,O-dimethyl organophosphorus pesticides in vegetable and fruit samples pretreated with QuEChERS [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2015, 407(30): 8959–8970.
- [19] 张晓帅. 广谱有机磷农药单克隆抗体、单链抗体的制备及免疫检测技术研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2018.
- ZHANG XS. Immunoassay methods development for the determination of organophosphate pesticides based on monoclonal antibody and single-chain variable fragment antibody [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2018.
- [20] XU ZL, SHEN YD, ZHENG WX, *et al.* Broad-specificity immunoassay for O,O-diethyl organophosphorus pesticides: Application of molecular modeling to improve assay sensitivity and study antibody recognition [J]. *Anal Chem*, 2010, 82(22): 9314–9321.
- [21] ZOU R, GUO Y, CHEN Y, *et al.* Computer-aided profiling of a unique broad-specific antibody and its application to an ultrasensitive fluoroimmunoassay for five N-methyl carbamate pesticides [J]. *J Hazard Mater*, 2022, 426: 127845.
- [22] DONG H, ZHAO Q, LI J, *et al.* Broad-spectrum electrochemical immunosensor based on one-step electrodeposition of AuNP-Abs and Prussian blue nanocomposite for organophosphorus pesticide detection [J]. *Bioproc Biosyst Eng*, 2021, 44(3): 585–594.
- [23] LAN M, GUO Y, ZHAO Y, *et al.* Multi-residue detection of pesticides using a sensitive immunoassay based on nanogold enhancement [J]. *Anal Chim Acta*, 2016, 938: 146–155.
- [24] 董浩玮. 基于广谱性抗体识别的有机磷农药残留快速检测方法研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2021.
- DONG HW. Rapid detection methods of organophosphorus pesticides residues based on broad-specificity antibodies recognition [D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2021.
- [25] SONG SH, GAO ZF, GUO X, *et al.* Aptamer-based detection methodology studies in food safety [J]. *Food Anal Methods*, 2019, 12(4): 966–990.
- [26] ALKHAMIS O, CANOURA J, YU H, *et al.* Innovative engineering and sensing strategies for aptamer-based small-molecule detection [J]. *TrAC Trend Anal Chem*, 2019, 121: 115699.
- [27] JIA M, SHA J, LI Z, *et al.* High affinity truncated aptamers for ultra-sensitive colorimetric detection of bisphenol A with label-free aptasensor [J]. *Food Chem*, 2020, 317: 126459.
- [28] LIU X, ZHANG X. Aptamer-based technology for food analysis [J]. *Appl Biochem Biotech*, 2015, 175(1): 603–624.
- [29] JIA M, ZHAI F, BING X. Rapid multi-residue detection methods for pesticides and veterinary drugs [J]. *Molecules*, 2020, 25(16): 3590.
- [30] 王丽. 四种有机磷农药核酸适配体的筛选、鉴定及其活性研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2012.
- WANG L. Study on the selection, identification and activity of aptamers against four organophosphorus pesticides [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2012.
- [31] LIU DL, LI Y, SUN R, *et al.* Colorimetric detection of organophosphorus pesticides based on the broad-spectrum aptamer [J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2020, 20(4): 2114–2121.
- [32] PHOPIN K, TANTIMONGCOLWAT T. Pesticide aptasensors-state of the art and perspectives [J]. *Sensors-Basel*, 2020, 20(23): 6809.
- [33] YOUN H, LEE K, HER J, *et al.* Aptasensor for multiplex detection of

- antibiotics based on FRET strategy combined with aptamer/graphene oxide complex [J]. *Sci Rep*, 2019, 9(1): 1–9.
- [34] 马东晓, 衣姜乐, 夏方谕, 等. 基于磁性介孔  $\text{SiO}_2$  免电极修饰电化学适配体传感器检测啉虫脒[J/OL]. *食品科学*: 1–9. [2022-05-23]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20211015.2017.012.html>
- MA DX, YI JL, XIA FQ, *et al.* A modification-free electrochemical aptasensor based on magnetic mesoporous  $\text{SiO}_2$  for detection of acetamiprid [J/OL]. *Food Sci*: 1–9. [2022-05-23]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20211015.2017.012.html>
- [35] 白文荟. 基于适配体的农药残留快速检测技术研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2016.
- BAI WH. Research of aptamer-based analytical methods on the rapid detection for pesticides and veterinary drug residues [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2016.
- [36] ZHANG J, FANG X, WU J, *et al.* An interdigitated microelectrode based aptasensor for real-time and ultratrace detection of four organophosphorus pesticides [J]. *Biosens Bioelectron*, 2020, 150: 111879.
- [37] JIANG M, CHEN C, HE J, *et al.* Fluorescence assay for three organophosphorus pesticides in agricultural products based on magnetic-assisted fluorescence labeling aptamer probe [J]. *Food Chem*, 2020, 307: 125534.
- [38] CHENG N, SONG Y, FU Q, *et al.* Aptasensor based on fluorophore-quencher nano-pair and smartphone spectrum reader for on-site quantification of multi-pesticides [J]. *Biosens Bioelectron*, 2018, 117: 75–83.
- [39] POLYAKOV MV. Adsorption properties and structure of silica gel [J]. *Colloid J*, 1931, 2: 799–805.
- [40] XU S, LIN G, ZHAO W, *et al.* Necklace-like molecularly imprinted nanohybrids based on polymeric nanoparticles decorated multiwalled carbon nanotubes for highly sensitive and selective melamine detection [J]. *Acs Appl Mater Interf*, 2018, 10(29): 24850–24859.
- [41] DONG C, SHI H, HAN Y, *et al.* Molecularly imprinted polymers by the surface imprinting technique [J]. *Eur Polym J*, 2021, 145: 110231.
- [42] 李婷, 常蒙蒙, 石先哲, 等. 分子印迹聚合物在极性农药残留检测中的应用进展[J]. *色谱*, 2021, 39(9): 930–940.
- LI T, CHANG MM, SHI XZ, *et al.* Advances in application of molecularly imprinted polymers to detection of polar pesticide residues [J]. *Chin J Chromatogr*, 2021, 39(9): 930–940.
- [43] YANG Y, YAN W, GUO C, *et al.* Magnetic molecularly imprinted electrochemical sensors: A review [J]. *Anal Chim Acta*, 2020, 1106: 1–21.
- [44] CHEN S, LIU XY, SONG LY, *et al.* Biomimetic enzyme-linked immunosorbent assay using a hydrophilic molecularly imprinted membrane for recognition and fast determination of trichlorfon and acephate residues in vegetables [J]. *Food Anal Methods*, 2015, 8(10): 2496–2503.
- [45] PAN Y, LIU X, LIU J, *et al.* Chemiluminescence sensors based on molecularly imprinted polymers for the determination of organophosphorus in milk [J]. *J Dairy Sci*, 2022, 105: 3019–3031.
- [46] YAN M, SHE Y, CAO X, *et al.* A molecularly imprinted polymer with integrated gold nanoparticles for surface enhanced Raman scattering based detection of the triazine herbicides, prometryn and simetryn [J]. *Microchim Acta*, 2019, 186(3): 1–9.
- [47] DOUGLAS RK, NAWAR S, ALAMAR MC, *et al.* Rapid prediction of total petroleum hydrocarbons concentration in contaminated soil using vis-NIR spectroscopy and regression techniques [J]. *Sci Total Environ*, 2018, 616: 147–155.
- [48] LI Q, XIE J, ZHANG J, *et al.* A global model for the determination of prohibited addition in pesticide formulations by near infrared spectroscopy [J]. *Infrared Phys Technol*, 2020, 105: 103191.
- [49] SUN J, CAO Y, ZHOU X, *et al.* Detection for lead pollution level of lettuce leaves based on deep belief network combined with hyperspectral image technology [J]. *J Food Saf*, 2021, 41(1): e12866.
- [50] 邱梦情, 徐青山, 郑守国, 等. 农药残留检测中表面增强拉曼光谱的研究进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(11): 3339–3346.
- QIU MQ, XU QS, ZHENG SG, *et al.* Research progress of surface-enhanced Raman spectroscopy in pesticide residue detection [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2021, 41(11): 3339–3346.
- [51] ZONG C, XU M, XU LJ, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy for bioanalysis: Reliability and challenges [J]. *Chem Rev*, 2018, 118(10): 4946–4980.
- [52] HASSAN MM, ZAREEF M, JIAO T, *et al.* Signal optimized rough silver nanoparticle for rapid SERS sensing of pesticide residues in tea [J]. *Food Chem*, 2021, 338: 127796.
- [53] PHAM UT, PHAN QHT, NGUYEN LP, *et al.* Rapid quantitative determination of multiple pesticide residues in mango fruits by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Processes*, 2022, 10(3): 442.
- [54] 刘磊, 卞正兰, 董作人, 等. 山药中有机农药残留的表面增强拉曼光谱检测[J]. *激光与光电子学进展*, 2022, 59(4): 355–362.
- LIU L, BIAN ZL, DONG ZR, *et al.* Detection of residual organic pesticides in yam by surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *Laser Optoelectron Progress*, 2022, 59(4): 355–362.
- [55] 崔海峰, 贾芳芳, 陈立军, 等. 用于 3 种农药残留快速检测的荧光免疫芯片研发及其应用[J]. *山东畜牧兽医*, 2021, 42(7): 1–5.
- CUI HF, JIA FF, CHEN LJ, *et al.* Development and application of fluorescence immunochip for rapid detection of three pesticide residues [J]. *J Shandong Anim Sci Vet Med*, 2021, 42(7): 1–5.
- [56] 赵颖, 王双节, 柳颖, 等. 毒死蜱等 10 种农药多残留快速检测芯片研究[J]. *分析化学*, 2019, 47(11): 1759–1767.
- ZHAO Y, WANG SJ, LIU Y, *et al.* Immunochip assay for multi residue rapid detection of ten kinds of common pesticides [J]. *J Anal Chem*, 2019, 47(11): 1759–1767.
- [57] 万宇平, 富成研, 崔廷婷, 等. 6 种农药多残留快速检测芯片的研制[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(7): 2841–2848.
- WANG YP, FU CY, CUI YT, *et al.* Development of immunochip for multi-residue rapid detection of 6 kinds of common pesticides [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(7): 2841–2848.
- [58] 孟东, 王波, 陈蕾, 等. 可视化微阵列蛋白芯片法同时检测蜂蜜中 3 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(5): 1928–1935.
- MENG D, WANG B, CHEN L, *et al.* Simultaneous determination of 3 kinds of pesticide residues in honey by visual microarray protein chip method [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(5): 1928–1935.

(责任编辑: 张晓寒 郑 丽)

## 作者简介



李栋梁, 硕士研究生, 主要研究方向为食品生物技术。  
E-mail: 791422541@qq.com



王伟华, 博士, 教授, 主要研究方向为食品营养与安全。  
E-mail: wangweihua6688@163.com