食品中有机磷农药残留检测方法的研究进展

王 芳, 李道敏, 李兆周, 刘二伟, 李松彪, 曹 力, 高红丽, 侯玉泽*
(河南科技大学食品与生物工程学院, 洛阳 471023)

摘 要: 近年来, 食品质量安全问题频繁发生, 有机磷农药(organophosphorus pesticides, OPs)残留是食品安全问题的主要来源之一。OPs 与其他种类杀虫剂相比, 具有杀虫广谱、价格低廉、残效期较短以及抗药性不显著等优点, 广泛用于农作物的病虫害防治。但是, OPs 的长期不合理使用, 微量或痕量残留在蔬菜、水果和粮食上, 对人、动植物以及环境造成了危害。因此, 建立快速便捷, 灵敏高效的 OPs 残留检测方法已刻不容缓。本文简要介绍了 OPs 的毒性、残留现状和管理措施, 对仪器检测法如气相色谱法、气相色谱-质谱法、高效液相色谱法、液相色谱-串联质谱法等以及快速检测法如酶抑制法、免疫法和生物传感器法等在 OPs 残留检测中的应用进行阐述, 为进一步研究 OPs 的残留提供基础。

关键词: 食品; 有机磷农药; 残留; 检测方法

Research advances on detection methods for organophosphorus pesticides residue in food

WANG Fang, LI Dao-Min, LI Zhao-Zhou, LIU Er-Wei, LI Song-Biao, CAO Li, GAO Hong-Li, HOU Yu-Ze*
(*College of Food & Bioengineering*, *Henan University of Science and Technology*, *Luoyang* 471023, *China)*

ABSTRACT: In recent years, the issue about food quality and safety has been occurred frequently. Organophosphorus pesticides residue is one of the main sources of food safety problems. Compared with other kinds of pesticides, it has advantages of wide insecticidal spectrum, low price, shorter period of residual life and non-significant resistance to drugs, so it is widely used for the prevention of diseases and pests in crops. While the long-term unreasonable use of organophosphorus pesticides, left trace residues in fruits, vegetables and cereal, which is harmful to people, plants, animals and environment. Therefore, it is urgent to establish fast and convenient, sensitive and efficient detection methods for detecting OPs residue. The toxicity, current residue and management measures of OPs were briefly introduced. The instrument detection methods (including gas chromatography, gas chromatography-mass spectrum, high performance liquid chromatography, liquid chromatography-tandem mass spectrum) and rapid detection methods (including enzyme inhibition method, immune method and biosensor method) were summarized to provide a basis for further study of organophosphorus pesticides residue.

KEY WORDS: food; organophosphorus pesticides; residue; detection methods

---

基金项目: 河南省教育厅科学技术研究重点项目(14B550015)
Fund: Supported by Key Program of Science and Technology Research in Henan Province Department of Education (14B550015)
*通讯作者: 侯玉泽, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: houyuze@163.com
***Corresponding author:** HOU Yu-Ze, Professor, College of Food & Bioengineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China. E-mail: houyuze@163.com

1 引 言

有机磷农药(organophosphorus pesticides, OPs)属有机磷酸酯类化合物, 品种多, 药效高, 用途广且易分解, 是农药中极为重要的一类化合物。但 OPs 的滥用或不合理使用, 会使作物生长发育受抑制或破坏。OPs 进入土壤后, 不仅降低土壤肥力, 破坏土壤结构, 还会使 OPs 再次转移到作物的组织内部, 导致 OPs 残留升高。为此, 我国投入资金、人力和物力, 一方面加强无公害绿色农药的研制开发和应用; 另一方面制定严格的农药残留限量标准来控制食品的质量, 使食品的安全性得到提高[1]。因此, 加强对灵敏、快速、准确、简便且环保的 OPs 检测方法的研究, 对保护生态环境和人类健康有着重要意义。

目前 OPs 的残留检测方法主要有传统的仪器检测法以及酶抑制法、免疫分析法和生物传感器法等快速检测方法。仪器检测法由于大型仪器价格昂贵, 不便搬运, 不利于现场检测。因此, 研究低成本、易操作、高效便捷的 OPs 快速检测法是工作需要和技术进步的必然选择。其中, 酶抑制法是常用的快速检测法, 生物传感器法也越来越受到关注。本文对传统的仪器检测法和快速检测法在 OPs 残留检测中的应用进行阐述, 为研究 OPs 残留检测提供参考。

2 OPs 毒性、残留现状及管理措施

研究表明, 长期低剂量接触 OPs 会造成机体多部位损伤。癌症、老年痴呆、帕金森氏综合症和糖尿病等疾病都与包括 OPs 在内的环境污染物有关[2,3]。Aguilar-Garduño 等[4]发现 OPs 可降低血清睾酮水平, 同时导致促卵泡生成激素、促黄体生成素含量降低。Jorsaraei 等[5]发现 OPs 能够穿过血睾屏障导致间质细胞间质增大, 致使间质水肿、缺血及精组织坏死。Vismaya 等[6]以 0.45、0.9 和 1.8 mg/kg 久效磷饲喂大鼠 30 d 后发现, 小肠单位重量增加, 小肠粘膜二糖酶、肠碱性磷酸酶、甘氨酰-甘氨酸二肽酶以及 Na^+/K^+-ATP 酶活性增加, 而胆固醇与磷脂的比例下降, 组织学和扫描电镜显示大鼠小肠绒毛的长度增加, 杯状细胞增生, 炎症细胞浸润, 小肠绒毛坏死, 肠道运动增加。作者推断由于重复口服摄入久效磷, 造成肠道功能紊乱和营养吸收异常。目前部分 OPs 已被禁止使用和销售, 如甲胺磷、对硫磷、甲基对硫磷、久效磷和磷胺等。

近年来, 随着果蔬种植面积和方式的改变, 大棚温室日益增多, 连种面积不断提高, 为害虫的生长和繁殖创造了有利条件[7]。随着果蔬病虫害的逐渐加重, OPs 施用量超标现象也日益突出。张瑞云等[8]从江干区 8 个农贸市场采集各种蔬菜样品 209 份, 其中 5 份超标, 超标率达 2.39%。权燕敏等[9]采用定点与随机的方法对渭南市市售蔬菜 14 个品种 140 份样品进行 10 种 OPs 残留检测, 超标率达 20.7%。么孝政等[10]用随机采集法对唐山市丰南区市售蔬菜 24 个品种共 240 份新鲜蔬菜进行 OPs 残留检测, 油菜和菜花 OPs 残留最严重, 超标率均达到 80.0%; 叶(花) 菜类 OPs 超标率达到 51.1%。

针对 OPs 在食品中残留的状况, 我国已制定出一系列的政策和法规, 相关部门也提出了相应的管理措施, 来控制 OPs 在食品中的残留, 并取得了一定的成效。根据《食品卫生法》、《药品安全使用规定》和《农药登记规定》等有关规定, 加大管理力度, 制定惩罚措施, 加强对 OPs 销售的监管, 禁止高毒性、高残留 OPs 的使用, 研究与开发高效、低毒、低残留 OPs 或其替代品[11], 同时, GB 2763-2014《食品中农药的最大残留限量》中规定了甲基对硫磷、敌敌畏、敌百虫和倍硫磷等多种 OPs 在蔬菜及粮谷类产品中的最大残留限量, GB/T 5009.20-2003《食品中有机磷农药残留量的测定》给出了相关的检测方法; 此外, 国家有关部门加强对农民的宣传与教育, 普及农药使用常识, 严格遵守农药使用规定, 注意采收安全间隔期, 不使用高毒性 OPs, 提倡并推广施用微生物肥、腐殖酸类肥等, 树立社会责任意识, 对广大消费者健康负责[11]; 通过媒体向消费者宣传食品卫生知识, 提高自我保护能力, 特别是水果蔬菜食用前的处理方法, 农药速测卡的使用方法[11]。

3 仪器检测法

利用精密的大型仪器质谱或色谱等检测 OPs 残留, 是目前 OPs 残留的主要定量检测方法。气相色谱(gas chromatography, GC)法可一次测定多种成分。应用 GC 测定 OPs 的关键是如何选择检测器, 性能优良的检测器具备灵敏度高、重现性和稳定性好、响应速度快等优点, 其中火焰检测器(flame photometric detector, FPD)[12-14]和氮磷检测器(nitrogen and phosphorus detector, NPD)[15-18]主要用于 OPs 检测。高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)法可检测沸点太高不能气化以及热不稳定、易裂解变质的 OPs[19,20], 但 HPLC 法有机溶剂使用量大, 前处理复杂。质谱(mass spectrum, MS)法在多残留定性定量分析检测中优势显著, 常与色谱法连用如 GC-MS[21-27]、GC-MS/MS[28]以及液相色谱-串联质谱(liquid-tandem mass spectrum, LC-MS/MS)[29-32]。薄层色谱(thin layer chromatography, TLC)法是一种微量检测方法, 准确度和可重复性较低, 现已基本被其他精密准确的仪器分析方法取代。关于仪器检测法在 Ops 中的应用具体见表 1。

4 快速检测法

为确保入市食品安全无害, 食品在进入市场之前要对农药残留进行快速抽检, 因此, 发展快速检测方法日益紧迫。目前 OPs 的快速检测方法主要有酶抑制法、免疫法和生物传感器法等, 但快速检测方法大多数是检测的有机磷残留总量, 而不能检测单个有机磷的残留量。

4.1　酶抑制法

酶抑制法是简便、灵敏且低成本的 OPs 快速检测法, 适合现场检测和大批样品筛选检测。其主要原理是基于 OPs 对乙酰胆碱酯酶(acetylcholinesterase, AChE)催化水解功能的抑制作用, 并且抑制率与 OPs 浓度呈正相关, 利用这一特性结合其他检测法可对 OPs 进行定性或定量测定, 包括酶片法和酶液法 2 种。

酶片法将 AChE 和生色基质液分别经固化处理后加载到滤纸片或类似载体物质上[33]。生色基质液在 AChE 的催化下迅速分解, 生成胆碱(蓝色)和乙酸。当 OPs 与 AChE 结合时, AChE 就失去了催化活性, 基质就不能分解变色, 表明样品中有 OPs。朱松明等[34]以吲哚酚乙酸酯为酶促水解反应的显色底物, 制备了一种抛弃型农药残留快速检测酶片, 该酶片对氧化乐果和毒死蜱的检测限分别为 1 μg/mL 和 0.05 μg/mL, 均达到或低于食品中的最大残留限量标准, 该法具有灵敏度和准确度高, 重现性好等优点, 可用于农产品中 OPs 残留的快速定性筛检。Oujji 等[35]将 0.3 mL 电鳗 AChE 固定在酶标板上, 利用紫外-高效液相色谱测定橄榄油中马拉氧磷、氧化乐果和杀扑磷的残留量, 最低检测限分别可以达到 4.0×10^{-9} mol/L、2.4×10^{-8} mol/L 和 1.3×10^{-6} mol/L。该方法可靠性好, 操作简单, 可用于实际样品中马拉氧磷、氧化乐果和杀扑磷的残留检测。但由于酶结构复杂多样, 同样酶源的酶在不同生产批次对同种农药会表现出一定差异, 并且同一批次的酶对不同农药的灵敏度也有很大差异, 容易出现假阳性或假阴性。

酶液法将样品提取液与从生物中提取的 AChE 作用, 经反应后, 利用分光光度计比色, 根据吸光值的变化计算 AChE 的抑制率或直接利用吸光值判断 OPs 含量是否超标[36]。王学贵等[37]以菜青虫 AChE 作为试验酶源, 测定了四川雅安地区的四季豆、生菜和凤尾等 5 种蔬菜中乐果的残留量。其中生菜农药残留量最大, 乙醇萃取液的农药残留量为 4.2 mg/kg, 超过国家标准(1 mg/kg)。该方法具有简便、快速、经济的特点, 可满足蔬菜中 OPs 和氨基甲酸酯类农药残留的快速检测。但采用乙醇萃取蔬菜中农药残留时, OPs 和氨基甲酸酯类的农药均可对昆虫乙酰胆碱酯酶起抑制作用, 使检测结果产生误差; 并且植物体内容物如氧化酶的次生物花青素、叶绿素等会干扰酶反应, 检测液颜色会发生变化, 影响检测结果的可比性、准确率和专一性等。

4.2　免疫法

酶联免疫吸附法(enzyme linked immunosorbent assay, ELISA)是一种结合酶的高效催化性和抗原抗体免疫反应特异性而发展起来的一种综合性技术[38]。华修德[39]通过对杂交瘤细胞的筛选和亚克隆, 获得了一株能够稳定分泌抗 OPs 单克隆抗体的杂交瘤细胞株(C8/D3), 对 8 种 OPs 的 IC_{50} 为 3.5~162.2 ng/mL, 回收率为 78.9%~118.1%, 可用于检测不同样品中 OPs 残留。该方法适合大批量现场检测, 但 ELISA 法制备抗体比较困难, 易产生假阴性结果。

胶体金免疫吸附法(immune colloidal gold adsorption, ICGA)以条状层析材料为固相载体, 胶体金作为示踪物, 当抗原与抗体结合部位的金颗粒达到一定数量时, 通过胶体金显色判断检测结果。胶体金免疫吸附法具有体积小, 便于携带, 快速直观等优点, 日益受到研究者的关注。Shi 等[40]采用 ICGA 法测定了蔬菜中的甲胺磷, 最低检测限为 1.0 μg/mL。Kim 等[41]制备了胶体金标记的竞争性包被抗原检测毒死蜱, 该法的最低检测限为 10 ng/mL, 提高了反应的灵敏度, 且简便快速, 可用于农产品中毒死蜱的快速检测, 但胶体金免疫试纸条和试剂盒在常温下不易长久保存。

表 1　仪器检测法在 OPs 检测中的应用

Table 1　Examples for the detection of OPs by using instruments

目标物	基质	仪器	检测限(μg/kg)	回收率(%)	参考文献
46 种 OPs	腰果苹果、番石榴、柿子、桃子	GC-FPD	1~8	70~120	[11]
5 种 OPs	土壤	GC-NPD	$0.1\sim2.0\times10^{-6}$	79.8~107.3	[14]
12 种 OPs	谷物食品和面粉	GC-NPD	0.29~3.2	~	[15]
5 种 OPs	土壤	GC-NPD	$0.1\sim2.0\times10^{-6}$	94~106	[16]
28 种	食用菌	GC-MS	112.7~210.7	85.26~100.21	[22]
6 种 OPs	大白菜、土豆、青椒和黄瓜	GC-MS	0.093~0.26	71.5~105.2	[24]
7 种	茶叶	GC-MS	$0.4\sim1.7\times10^{-3}$	84.9~106.4	[26]
18 种 OPs	昆仑雪菊	GC-MS/MS	10~50	71.2~93.5	[27]
2 种	大米、土壤、水	LC-MS	~	89.7~103	[28]
4 种 OPs	污泥	LC-MS/MS	$1\sim14\times10^{-6}$	83.2~106.4	[30]

荧光免疫分析法(fluorescence immunoassay, FIA)是以荧光素或荧光物质标记抗原或抗体, 当标记物发生免疫时, 荧光强度会发生变化, 从而达到定量分析的目的。陈翊平等[42]制备了量子点和羊抗鼠二抗偶联物, 检测饮用水中毒死蜱。该法的检测范围为 15.2~205.5 ng/mL, 灵敏度为 8.2 ng/mL。Xu 等[43]采用 FIA 法同时检测 5 种 OPs, 灵敏度为 10 ng/mL, 回收率为 71.3%~126.8%, 该法具有易取样, 动态线性范围宽, 重现性好等优点。但是, FIA 检测分析时对环境因素敏感, 易受溶剂, 温度和散射光等外界因素的影响。

4.3 生物传感器

生物传感器利用酶、免疫制剂、组织、细胞器或全细胞等生物识别元件的特异性生化反应, 借助电、热和光等各种信号对生化物质进行检测的一类装置[44]。用于农药残留检测的生物传感器主要有酶生物传感器和免疫生物传感器等。与其他检测方法相比, 具有体积小, 响应快和抗干扰能力强等优点。

4.3.1 酶生物传感器

酶生物传感器是以酶为敏感元件的一种生物传感器。其原理是酶催化底物转化成产物, 转换器检测到产物, 并转换为可定量输出的信号, 从而达到检测底物浓度的目的。Zhao 等[45]将氧化石墨烯-金纳米粒子-β 环糊精和普鲁士蓝电沉积在玻碳电极(glassy carbon electrode, GCE)表面, AChE 作为识别元件制备了检测马拉硫磷的生物传感器, 该传感器的线性范围为 7.98×10^{-12}~2.00×10^{-9} g/mL, 最低检测限可以达到 4.14×10^{-12} g/mL。Yu 等[46]将 AChE 固定在氨基化多壁碳纳米管表面(amino functionalized carbon nanotubes, CNT-NH_2), 制备了 AChE/CNT-NH_2 GCE 检测对氧磷, 该传感器的线性响应范围为 0.2×10^{-9}~1×10^{-9} mol/L 和 1×10^{-9}~3×10^{-8} mol/L, 最低检测限可以达到 0.08×10^{-9} mol/L。该电极与-COOH 和-OH 修饰的 GCE 相比, AChE 结合量提高。但是, 酶的不稳定性和易变性给生物传感器的应用带来了不便。

4.3.2 免疫生物传感器

免疫生物传感器是以具有特异性相互识别能力的抗原-抗体为识别元件的生物传感器。其工作原理是将抗原或抗体固定在转换器表面, 通过抗体或抗原特异性反应来检测样品。与其他快速检测方法相比, 免疫生物传感器不仅可定量测定, 还能实时监测抗原抗体反应。蒋雪松等[44]将 OPs 抗体与生物素结合, 固定在链酶亲和素包被的磁性纳米颗粒上, 通过流动芯片进行检测, 制备的免疫生物传感器线性检测范围为 0.01~100 μg/mL, 最低检测限为 2.3×10^{-2} μg/mL。但免疫传感器成本较高, 稳定较差, 需进一步的改进和完善。

4.4 其他检测方法

4.4.1 核酸适配体结合法

核酸适配体是指可以与待测物特异性结合的单链寡聚核苷酸链。适配体结合法具有筛选简单、靶物质范围广、高亲和性和特异性、强稳定性和易修饰等优点。Zhang 等[47]利用荧光标记的单链 DNA 与 OPs 竞争结合适配体, 对甲拌磷、丙溴磷、水胺硫磷和氧化乐果进行定量检测, 最低检测限分别可以达到 19.2、13.4、17.2 和 23.4 nmol/L。但由于靶分子精确的结合位点与构象变化通常不太清楚, 导致标记存在一定难度。

4.4.2 噬菌体展示技术

噬菌体展示技术(phage display technology, PDT)是在噬菌体表面将外源蛋白基因与噬菌体表面特定蛋白融合, 用于改造和筛选功能性多肽的生物技术, 具有结合特性强, 易于筛选等特点。He 等[48]采用 PDT 进行抗独特型抗体的筛选, 共筛选出 12 个阳性克隆, 其中 D11 和 B9 分别属于 β 型和 α 型抗独特型抗体。利用 D11 和 B9 建立的非竞争免疫分析法对马拉硫磷的 IC_{50} 为(113.7±34.2) μg/L, 检测限可以达到 10.5 μg/L。但是由于噬菌体展示系统依赖细胞内基因表达, 一些对细胞有毒性的分子很难得到表达和展示。

4.4.3 分子印迹技术

分子印迹技术(molecular imprinting technology, MIT)是一种基于分子识别的分离技术[49]。应用 MIT 制备的分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymers, MIPs)具有构效预定性、特定识别性、化学稳定性和广泛适用性等优点。因此, 在食品检测、环境监测和药品分析检测等领域倍受关注[50]。采用分子印迹膜(molecularly imprinted, MIM)代替已有的传感器识别元件, 提高了传感器的灵敏度、稳定性和选择性, 且价格低廉, 已成为传感器领域的研究热点。Duan 等[51]制备了绝缘性分子印迹聚合物膜修饰在玻碳电极表面, 检测水溶液中的乙酰甲胺磷, 由示差脉冲伏安法测得的峰值电流在 5.0×10^{-7}~1.0×10^{-4} mol/L 范围内与乙酰甲胺磷的浓度呈正相关, 检测限可以达到 1.3×10^{-7} mol/L。此外, 以 MIPs 作为填料制备的分子印迹固相萃取柱, 较好地克服了复杂样品带来的干扰, 可用于富集痕量分析物。赵涛等[52]合成了用于检测葡萄酒中的敌百虫的分子印迹固相萃取柱, 最低检测限可以达到 75 μg/L, 回收率为 80.3%~96.2%, 相对标准偏差为 4.5%。Bakas 等[53]以衣康酸为模板, 甲基丙烯酸为功能单体, 制备了检测橄榄油中乐果的分子印迹固相萃取柱, 最低检测限可以达到 0.012 μg/g, 回收率 94%。Bakas 等[54]又以倍硫磷为模板, 丙烯酸为功能单体, 制备了检测橄榄油中倍硫磷的分子印迹固相萃取柱, 最低检测限可以达到 5 μg/L, 回收率为 96%。

5 结 语

随着我国对 OPs 残留检测的重视, 这将对分析检测灵敏度和准确度提出更高的要求。仪器检测法、酶抑制法、免疫检测法和生物传感器法是 OPs 检测的主要方法, 但仪

器检测法设备昂贵, 前处理复杂; 酶抑制法易受酶的特性影响, 免疫检测法易产生假阳性; 生物传感器法寿命短, 稳定性较差。近年来, 随着研究的深入和科技的进步, 性能良好的单克隆抗体和免疫原的不断开发, 扩大了 ELISA 的检测范围, 提高了 ELISA 检测的特异性和稳定性。此外, 将免疫分析法与其他检测技术结合, 如 ELISA 与荧光技术或化学发光技术结合, 形成荧光酶免疫分析或化学发光酶免疫分析, 可大大提高灵敏度, 降低了交叉反应。但各检测方法都存在着不足, 仍需要科研工作者的继续努力。因此, 建立健全的监管体系, 规范 OPs 的使用, 从源头上杜绝 OPs 残留, 对实现可持续发展和提高食品质量具有重要意义。

参考文献

[1] 王德强, 方宏兵, 侍学柏. 植物源性食品中有机磷农药残留检测技术研究进展[J]. 农业机械, 2012, 36(5): 134−136.
Wang DQ, Fang HB, Shi XB. Research advances on detection technology for organophosphorus pesticides residue in plant-derived food [J]. Farm Mach, 2012, 36(5): 134−136.

[2] 张宇童, 杨兆娜, 谢飞, 等. 有机磷农药神经发育毒性作用机制研究进展[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(12): 3561−3564.
Zhang YT, Yang ZN, Xie F, *et al*. Research advance of OPs neural development toxicity mechanism [J]. J Anhui Agric Sci, 2014, 42(12): 3561−3564.

[3] 杨迪. 有机磷农药的残留、毒性和展望[J]. 硅谷, 2014, 6(3): 178-179.
Yang D. Organophosphorus pesticide residues, toxicity and its prospect [J]. Silic Vall, 2014, 6(3): 178−179.

[4] Aguilar-Garduño C, Lacasaña M, Blanco-Muoz J, *et al*. Changes in male hormone profile after occupational organophosphate exposure. A longitudinal study [J]. Toxicology, 2013, 307(5): 55−65.

[5] Jorsaraei A, Gholam S, Firoozjaee A, *et al*. Histopathological effects of single dose treatment of diazinon on testes structure in rat[J]. Yakhteh Med J, 2010, 12 (1): 39−42.

[6] Vismaya, Rajini PS. Oral exposure to the organophosphorus insecticide, monocrotophos induces intestinal dysfunction in rats [J]. Food Chem Toxicol, 2014, 71(9): 236−243.

[7] 刘建慧, 孙鑫, 刘希光, 等. 果蔬中农药残留现状及检测技术的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2014, 35(15): 119−122.
Liu JH, Sun X, Liu XG, *et al*. The present situation of pesticide residues in vegetables and fruits and the progress of detection technique [J]. Food Res Dev, 2014, 35(15): 119−122.

[8] 张瑞云, 周燕, 蒋雪凤, 等. 杭州市江干区农贸市场 209 份蔬菜中 12 中有机磷农药残留检测结果分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(9): 1325−1327.
Zhang RY, Zhou Y, Jiang XF, *et al*. Analysis of 12 kinds of organophosphorus pesticides residues in 209 vegetable samples from farmers' markets in Jianggan district of Hangzhou [J]. Chin J Health Lab Technol, 2014, 24(9): 1325−1327.

[9] 权燕敏, 赵晓娟, 席卫娟. 渭南市市售蔬菜有机磷农药残留状况分析[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(27): 9349−9353.
Quan YM, Zhao XJ, Xi WJ. Analysis of organophosphorus pesticide residues in vegetables on the markets of Weinan [J]. J Anhui Agric Sci, 2014, 42(27) : 9349−9353.

[10] 么孝政, 姚向晖. 2013 年唐山市丰南区市售蔬菜有机磷农药残留情况调查分析[J]. 医学动物防制, 2015, 31(7): 792−796.
Mo XZ, Yao XH. Analysis and investigation of organophosphorus pesticides residue situation of market vegetables in Fengnan district of Tangshan city in 2013 [J]. J Med Pest Control, 2015, 30(7): 792−796.

[11] 杨军. 我国食物中有机磷农药残留现状及干预措施[J]. 中国公共卫生, 2000, 16(8): 755−756.
Yang J. The present situation and intervention measures of organophosphorus pesticides residues in food in our country [J]. Chin Public Health, 2000, 16(8): 755−756.

[12] Oliveira-Jardim AN, Mello DC, Silva-Goes FC. Pesticide residues in cashew apple, guava, kaki and peach: GC–μECD, GC–FPD and LC–MS/MS multiresidue method validation, analysis and cumulative acute risk assessment [J]. Food Chem, 2014, 164(12): 195−204.

[13] You XW, Xing ZK, Liu FM. Air-assisted liquid–liquid microextraction used for the rapid determination of organophosphorus pesticides in juice samples [J]. J Chromatogr A, 2013, 1311(10): 41−47.

[14] Gao ZQ, Deng YH, Yuan WT, *et al*. Determination of organophosphorus flame retardants in fish by pressurized liquid extraction using aqueous solutions and solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-flame photometric detector [J]. J Chromatogr A, 2014, 1366(10): 31−37.

[15] Salemi A, Rasoolzadeh R, Nejad MM, *et al*. Ultrasonic assisted headspace single drop micro-extraction and gas chromatography with nitrogen-phosphorus detector for determination of organophosphorus pesticides in soil [J]. Anal Chim Acta, 2013, 769(3): 121−126.

[16] González-Curbelo MÁ, Hernández-Borges J, Borges-Miquel TM, *et al*. Determination of organophosphorus pesticides and metabolites in cereal-based baby foods and wheat flour by means of ultrasound-assisted extraction and hollow-fiber liquid-phase microextraction prior to gas chromatography with nitrogen phosphorus detection [J]. J Chromatogr A, 2013, 1313(10): 166−174.

[17] Salemi A, Rasoolzadeh R, Mohebbi-Nejad M. Ultrasonic assisted headspace single drop micro-extraction and gas chromatography with nitrogen-phosphorus detector for determination of organophosphorus pesticides in soil [J]. Anal Chim Acta, 2013, 769(3): 121−126.

[18] Shokouh M, Hassan S, Majid B. Superparamagnetic core-shells anchored onto graphene oxide grafted with phenylethyl amine as a nano-adsorbent for extraction and enrichment of organophosphorus pesticides from fruit, vegetable and water samples [J]. J Chromatogr A, 2015, 1406(8): 48−58.

[19] Seebunrueng K, Santaladchaiyakit Y, Srijaranai S. Vortex-assisted low density solvent liquid–liquid microextraction and salt-induced demulsification coupled to high performance liquid chromatography for the determination of five organophosphorus pesticide residues in fruits [J]. Talanta, 2015, 132(1): 769−774.

[20] Seebunrueng K, Santaladchaiyakit Y, Srijaranai S. Vortex-assisted low density solvent based demulsified dispersive liquid–liquid microextraction and high-performance liquid chromatography for the determination of organophosphorus pesticides in water samples [J]. Chemosphere, 2014, 103(5): 51−58.

[21] Zheng XY, He LJ, Duan YJ, *et al*. Poly(ionic liquid) immobilized

magnetic nanoparticles as new adsorbent for extraction and enrichment of organophosphorus pesticides from tea drinks[J]. J Chromatogr A, 2014, 1358(9): 39–45.

[22] Maddah B, Javadi SS, Mirzaei A. Application of electrospun polystyrene nanofibers as solid Phase extraction sorbent for the preconcentration of diazinon and fenitrothion in environmental waters [J]. J Liquid Chromatogr Technol, 2015, 38(2): 208–214.

[23] Tadesse B, Teju E, Gure A, *et al*. Ionic-liquid-based dispersive liquid–liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography for the determination of multiclass pesticide residues in water samples [J]. J Separat Sci, 2015, 38(5): 829–835.

[24] Nan JX, Wang J, Piao XF, *et al*. Novel and rapid method for determination of organophosphorus pesticide residues in edible fungus using direct gas purge microsyringe extraction coupled on-line with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Talanta, 2015, 142(9): 64–71.

[25] Wu LJ, Song Y, Hu MZ, *et al*. Application of magnetic solvent bar liquid-phase microextraction for determination of organophosphorus pesticides in fruit juice samples by gas chromatography mass spectrometry [J]. Food Chem, 2015, 176(6): 197–204.

[26] Wu LJ, Song Y, Hu MZ, *et al*. Integrated microwave processing system for the extraction of organophosphorus pesticides in fresh vegetables [J]. Talanta, 2015, 134(3): 366–372.

[27] Wu LJ, Hu MZ, Li ZC, *et al*. Dynamic microwave-assisted extraction online coupled with single drop microextraction of organophosphorus pesticides in tea samples [J]. J Chromatogr A, 2015, 1407(8): 42–51.

[28] Rodrigues FDM, Mesquita PRR, Oliveira LSD. Development of a headspace solid-phase microextraction/gas chromatography–mass spectrometry method for determination of organophosphorus pesticide residues in cow milk [J]. Microchem J, 2011, 98(1): 56–61.

[29] 廖春蓉, 郭雅蓉, 钱宗耀. 气相色谱-串联质谱法检测昆仑雪菊中 18 种有机磷农药残留量[J]. 贵州农业科学, 2014, 42(3): 167–169.
Liao CR, Guo YR, Qian ZY. Determination of eighteen pesticide residues in *Coriopsis ticntoria* by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Guizhou Agric Sci, 2014, 42(3): 167–169.

[30] Yao ZL, Lin M, Xu MF, *et al*. Simultaneous enantioselective determination of isocarbophos and its main metabolite isocarbophos oxon in rice, soil, and water by chiral liquid chromatography and tandem mass spectrometry [J]. J Separat Sci, 2015, 38(10): 1663–1672.

[31] Xu ZL, Deng H, Deng XF, *et al*. Monitoring of organophosphorus pesticides in vegetables using monoclonal antibody-based direct competitive ELISA followed by HPLC-MS/MS [J]. Food Chem, 2012, 131(4): 1569–1576.

[32] Garc í a-Valc á rcel AI, Tadeo JL. A combination of ultrasonic assisted extraction with LC-MS/MS for the determination of organophosphorus pesticides in sludge [J]. Anal Chim Acta, 2009, 641(1–2): 117–123.

[33] 谭君, 刘仲华, 李彩峰, 等. 超声提取-HPLC-MC 法分析猕猴桃中的有机磷农残[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(16): 3195–3197.
Tan J, Liu ZH, Li CF, *et al*. Analysis of organophosphorous pesticide residue in Kiwi fruit by ultrasonic extraction and HPLC with matrix -matched calibration [J]. Chin J Health Lab Tec, 2013, 23(16): 3195–3197.

[34] 朱松明, 周晨楠, 和劲松, 等. 基于酶抑制法的农药残留快速比色检测[J]. 农业工程学报, 2014, 30(6): 242–248.
Zhu SM, Zhou CN, He JS, *et al*. Rapid colormetric detection of pesticide residues based on enzyme inhibition method [J]. T CSAE, 2014, 30(6): 242–248.

[35] Oujji NB, Bakas I, Istamboulié G, *et al*. A simple colorimetric enzymatic-assay, based on immobilization of acetylcholinesterase by adsorption for sensitive detection of organophosphorus insecticides in olive oil [J]. Food Control, 2014, 46(11): 75–80.

[36] 朱赫, 纪明山. 农药残留快速检测技术的最新进展[J]. 中国农学通报, 2014, 30(2): 242–250.
Zhu H, Ji MS. Recent advances in rapid detection technology of pesticide residue [J]. Chin Agric Sci Bull, 2014, 30(2): 242–250.

[37] 王学贵, 叶娜, 沈丽淘, 等. 利用酶抑制比色法检测 5 种蔬菜中农药残留[J]. 湖北农业科学, 2010, 49(1): 182–185.
Wang XG, Ye N, Shen LT, *et al*. Detection on pesticide residue of five vegetables with enzyme inhibition-colorimetry [J]. J Huibei Agric Sci, 2010, 49(1): 182–185.

[38] 曾浩鹏, 雷红涛, 张炽坚, 等. 手型农药兽药免疫分析研究进展[J]. 食品科学, 2014, 35(21): 315–321.
Zeng HP, Lei HT, Zhang ZJ, *et al*. Advances in immunoassay of chiral pesticides and veterinary drugs [J]. Food Sci, 2014, 35(21): 315–321.

[39] 华修德. 有机磷农药单残留及多残留免疫分析方法的建立与应用[D]. 南京: 南京农业大学, 2012.
Hua XD. The establish and application of analysis method on organophosphorus pesticide single residue and multiresidue [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2012.

[40] Shi CG, Zhao SQ, Zhang K. Preparation of colloidal gold immunochromatography strip for detection of methamidophos residue [J]. J Environ Sci, 2008, 20: 1392–1397.

[41] Kim YA, Lee EH, Kim KO. Competitive immunochromatographic assay for the detection of the organophosphorus pesticide chlorpyrifos [J]. Anal Chim Acta, 2011, 693(1–2): 106–113.

[42] 陈翊平. 基于量子点的荧光免疫分析在几种农兽药残留检测中的应用研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010.
Chen YP. The application research of fluorescence immunity analysis in several kinds of agriculture and veterinary drug residue detection based on quantum dots [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural Science University, 2010.

[43] Xu ZL, Wang Q, Lei HT, *et al*. A simple, rapid and high-throughput fluorescence polarization immunoassay for simultaneous detection of organophosphorus pesticides in vegetable and environmental water samples [J]. Anal Chim Acta, 2011, 708(1–2): 123–129.

[44] 蒋雪松, 许林云, 卢利群, 等. 生物传感器在食品污染物检测中的应用研究进展[J]. 食品科学, 2013, 34(23): 357–362.
Jiang XS, Xu LY, Lu LQ, *et al*. Development of biosensors for the detection of containments in foodstuffs [J]. Food Sci, 2013, 34(23): 357–362.

[45] Zhao HY, Ji XP, Wang BB, *et al*. An ultra-sensitive acetylcholinesterase biosensor based on reduced graphene oxide-Au nanoparticles-β-cyclodextrin/Prussian blue-chitosan nanocomposites for organophosphorus pesticides detection [J]. Biosens Bioelectron, 2015, 65(3): 23–30.

[46] Yu GX, Wu WX, Zhao Q, *et al*. Efficient immobilization of acetylcholinesterase onto amino functionalized carbon nanotubes for the fabrication of high sensitive organophosphorus pesticides biosensors [J].

Biosens Bioelectron, 2015, 68(6): 288–294.

[47] Zhang CZ, Wang L, Tu Z, *et al*. Organophosphorus pesticides detection using broad-specific single-stranded DNA based fluorescence polarization aptamer assay [J]. Biosens Bioelectron, 2014, 55(3): 216–219.

[48] He J, Liang Y, Fan MT, *et al*. Preparation of anti-idiotype antibodies of *o*,*o*-dimethyl organophosphorus pesticides by phage display technology[J]. Chin J Anal Chem, 2011, 39(2): 178–182.

[49] 张成博, 李兆周, 侯玉泽, 等. 分子印迹技术在药物残留检测中的应用[J]. 食品科学, 2014, 35(9): 323–328.
Zhang CB, Li ZZ, Hou YZ, *et al*. Application of molecular imprinting technology in the detection of drug residue [J]. Food Sci, 2014, 35(9): 323–328.

[50] 张腊梅, 李道敏, 李兆周, 等. 用于食品药品分析检测的新型分子印迹聚合物的研究进展[J]. 食品科学, 2014, 35(15): 314–320.
Zhang LM, Li DM, Li ZZ, *et al*. Recent advances in the application of innovative molecularly imprinted polymers in the analysis of foods and drugs [J]. Food Sci, 2014, 35(15): 314–320.

[51] Duan YQ, Xiao PL, Zhang HH. A computation approach to design an electrochemical sensor and determination of acephate in aqueous solution based on a molecularly imprinted poly (*o*-phenylenediomine) film [J]. Anal Method, 2013, 5(22): 6449–6456.

[52] 赵涛, 胡燕, 董笑. 分子印迹固相萃取–毛细管电泳检测葡萄酒中敌百虫[J]. 食品科学技术学报, 2013, 31(3): 54–56.
Zhao T, Hu Y, Dong X. Molecularly imprinted solid-phase extraction coupled to capillary electrophoresis for determination of trichlorfon in grape wine [J]. J Food Sci Technol, 2013, 31(3): 54–56.

[53] Bakas D, Oujji NB, Moczko E, *et al*. Computational and experimental investigation of molecular imprinted polymers for selective extraction of dimethoate and its metabolite omethoate from olive oil [J]. J Chromatogr A, 2013, 1274(1): 13–18.

[54] Bakas D, Oojji NB, Moczko E, *et al*. Molecularly imprinted polymer cartridges coupled to high performance liquid chromatography (HPLC-UV) for simple and rapid analysis of fenthion in olive oil [J]. Talanta, 2014, 125(7): 313–318.

(责任编辑: 李振飞)

作者简介

王　芳, 研究生, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: zgmyxzz@126.com

侯玉泽, 教授, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: houyuze@163.com