

新国标背景下食品中残留有机磷农药检测方法研究进展

范小振, 郭琳琳, 刘博静, 张翠华
(沧州师范学院 化学与化工系, 河北 沧州 061001)

摘要:在发挥有机磷农药保障农业生产的重要作用的同时,发展农药残留检测技术是严把食品质量安全的关键。作为食品安全评价的重要依据,《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》经过不断修订和完善已更新至 2021 版(GB 2763—2021)。国标的更新迭代也促进了有机磷农药检测方法的发展。综述了近几年有机磷农药残留检测在前处理技术、仪器分析方法和快速检测方法上的研究进展。在样品前处理方法中,QuEChERS 方法因其简单、高效、迅速等特点,成为食品中农药残留检测中前处理的新趋势;在仪器分析方法中,气相色谱-串联质谱法和高效液相色谱-串联质谱法是近些年来食品中农药残留检测方法的发展趋势和方向;在快速检测方法中,生物传感器选择性高,适于现场测定,但是仍存在稳定性和准确性不足的问题,需要进一步研究。

关键词:有机磷农药;残留;前处理;仪器分析;快速检测

中图分类号:F767.2

文献标识码:A

文章编号:2095-2910(2023)01-0001-08

有机磷农药(organophosphorus pesticides, OPPs),指含有磷元素的有机化合物农药,多用作杀虫剂,少数用作杀菌剂、除草剂。与其他种类杀虫剂相比,有机磷农药具有杀虫谱广、价格低廉、残效期较短以及抗药性不显著等优点,能够对植物病虫害进行有效的防治^[1]。为提高农产品产量,合法合规地使用农药是最直接最经济的方法。但是农药的使用也是一把双刃剑,有机磷农药长期或过量使用会导致其微量或痕量残留在水果、蔬菜以及粮食上,对人类健康以及自然环境存在一定危害^[2-4],因此对食品中残留有机磷农药的检测是保障食品安全、维护人民身体健康的重要屏障。

我国针对农药残留制定了《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763),是食品中农药最大残留限量(maximum residue limit, MRL)的强制性国家标准,从 2012 年颁布以来历经修订和完善,已更新至 2021 年版。该标准规定了各种农药的最大残留限量,针对不同农药要求的最大残留限量不同,同时对同一种农药在不同种类食品中最大残留限量的要求也不同。GB 2763—2021 涵盖了我国目前使用或已禁用的有机磷农药残留限量,修订了乐果、毒死蜱、三唑磷、乙酰甲胺磷、克百威等 13 种禁限用农药共计 138 项农药的最大残留限量^[5-6]。

根据我国《食品安全法》规定,与农药残留限量标准相配套的农药残留检测方法也属于食品安全标准,即农药残留检测方法与残留限量共同构成农药残留国家标准体系。但是,当前在一定程度上仍存在“有限量标准可依,无方法标准可检”的问题,食品中残留有机磷农药检测方法的完善和优化仍然是以后《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》修订的重要组成部分^[7-8]。此外,在实际应用中,为严格控制有机磷农药用量并对残留量进行检测,有必要建立快速便捷、灵敏高效的有机磷农药残留检测方法^[9]。本文综述了新国标背景下近几年有机磷农药残留检测在前处理技术、仪器分析方法和快速检测方法上的研究进展,并对食品中残留有机磷农药检测方法进行了总结和展望。

收稿日期:2022-10-10

基金项目:2021 年度沧州市重点研发计划项目“超声萃取高效液相色谱法检测土壤中辛硫磷和高效氯氟氰菊酯的残留量”,编号:213203001。

作者简介:范小振(1966-),男,河北肃宁人,沧州师范学院化学与化工系教授,理学硕士,研究方向:分析检测。

1 有机磷农药检测的前处理方法

由于食品基质复杂,样品的前处理尤为关键,对后续检测结果的可靠性和准确性有重要的影响.前处理技术主要包括提取和净化两个方面.提取方法中,除传统的均质提取、涡旋提取、振荡提取、超声提取和索氏提取,发展了快速溶剂提取以及 QuEChERS 提取;净化的方法主要包括活性炭粉脱色、液液分配提取、固相萃取、凝胶渗透色谱净化以及 QuEChERS 净化方法^[10-11].

QuEChERS 技术是 2003 年提出并发展起来的一种快捷简单的净化方法,得名于其快速(quick)、简便(easy)、便宜(cheap)、高效(effective)、可靠(rugged)、安全(safe)等特点^[12].该方法将样品粉碎之后,采用乙腈作为提取溶剂,加入硫酸镁、氯化钠等进行盐析分层,然后利用十八烷基硅胶键合相(C18)、N-丙基乙二胺(primary secondary amine sorbent, PSA)等吸附剂进行净化^[13]. QuEChERS 技术由最初的无缓冲体系发展为乙酸盐缓冲体系和柠檬酸盐缓冲体系,并分别成为美国和欧盟的官方分析方法^[14].应用 QuEChERS 前处理技术进行有机磷检测的研究实例见表 1.

表 1 应用 QuEChERS 前处理技术进行有机磷检测研究

样品	提取方法	仪器方法	检测有机磷农药种类及方法验证参数	文献及发表年份
水果	乙腈提取、NaCl 盐析, C18 填料以及无水 MgSO ₄ 分散固相萃取净化	气相色谱法	31 种, 回收率: 81.7%~120.7% 相对标准偏差: 0.4%~14.7% 检出限: 0.4~6 μg·kg ⁻¹	[15](2016)
水果	乙腈提取、柠檬酸缓冲盐提取体系, MgSO ₄ 、PSA、石墨化炭黑(GCB)、C18 分散固相萃取净化	气相色谱-质谱法	41 种, 回收率: 74.0%~102% 相对标准偏差: ≤12% 检出限: 0.22~10.9 μg·kg ⁻¹ 定量限: 0.72~36.2 μg·kg ⁻¹	[16](2018)
大米	乙酸乙腈提取、NaCl 和无水 MgSO ₄ 盐析, 柠檬酸缓冲盐提取体系, PSA、C18、无水 MgSO ₄ 分散固相萃取净化	气相色谱法	10 种, 回收率: 70.03%~104.20% 精密度: 3.31%~10.44% (n=6) 检出限: ≤0.12 mg·kg ⁻¹	[17](2018)
酥油	乙腈提取、NaCl 和无水 MgSO ₄ 盐析, PSA 和十八烷基键合硅胶净化	气相色谱-质谱法	8 种, 回收率: 73.6%~113.1% 相对标准偏差: 5.1%~17.2% 检出限: 1.08~7.16 μg/kg 定量限: 3.59~23.86 μg/kg	[18](2019)
蔬菜	甲酸乙腈提取、NaCl 和无水 MgSO ₄ 盐析, 柠檬酸缓冲盐提取体系, PSA、GCB 净化	气相色谱-质谱法	3 种, 回收率: 90%~110% 定量限: 8 μg·kg ⁻¹	[19](2021)
玫瑰花酱	乙腈提取, NaCl 盐析, 再经过 MgSO ₄ 、PSA、GCB 净化	气相色谱-三重四极杆串联质谱法	10 种, 回收率: 80.2%~92.5% 相对标准偏差: 5.6%~8.5% 定量限(S/N=10): 0.001~0.007 mg·kg ⁻¹	[20](2021)
生鲜肉	饱和正己烷的乙腈溶液提取, MgSO ₄ 、CH ₃ COONa、PSA、C18 分散固相萃取净化	气相色谱-三重四极杆串联质谱法	18 种, 回收率: 76%~106% 相对标准偏差: 0.50%~7.9% 检出限: 0.02~0.74 μg·kg ⁻¹ 定量限: 0.08~2.48 μg·kg ⁻¹	[21](2022)

QuEChERS 方法的优化和发展围绕提取剂、吸水剂、缓冲盐、吸附剂的选择展开.除了广泛采用的乙腈提取剂,根据样品性质可选择酸化乙腈或饱和正己烷的乙腈溶液.氯化钠在萃取时起盐析作用,能提升萃取效率;无水硫酸镁作为吸水剂既能去除水分,同时能够在吸水过程中放热,使温度更适合于农药的萃,因此氯化钠和无水硫酸镁可单独或配合使用.净化材料则可以选择无水硫酸镁、PSA、十八烷基硅胶键合相(C18)以及石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)中的两种或多种协同增效.目前 QuEChERS 方法成为用于出口水果和蔬菜中四氯硝基苯、丙线磷等 88 种农药残留量筛选检测的标准方法^[22].

在前处理方法中,一些新技术也逐渐涌现,如磁固相萃取^[23]、浊点萃取^[24]、分子印迹萃取^[25-26]等,可与仪器分析方法配合用于不同类型样品中有机磷农药的残留检测.

2 有机磷农药检测的仪器分析方法

仪器分析方法在有机磷农药残留检测中起着不可替代的作用.据统计,现行有效的 58 个有关食品有机

磷农药残留检测方法标准推荐方法中,51 个方法为精密仪器分析方法.常用的仪器分析方法有气相色谱法(gas chromatography,GC)、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry,GC-MS)、气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry,GC-MS/MS)和高效液相色谱-串联质谱法(ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry,HPLC-MS/MS).

2.1 气相色谱法

气相色谱法(GC)是利用气体作流动相的分离分析方法,一次可以测定多种成分,具有选择性强、灵敏度高、效能高、分析速度快以及操作简便等特点,广泛应用于易挥发有机化合物的定性、定量分析.气相色谱法是针对有机磷农药残留检测的重要标准方法,2020 年 2 月实施的最新标准 GB 23200.116-2019 关于植物源性食品中 90 种有机磷类农药及其代谢物残留量的测定即采用气相色谱法^[27].

陈丽娥等^[28]应用气相色谱法对果蔬中残留的有机磷农药进行检测,试样经乙腈提取得到提取液,过滤浓缩后用丙酮定容,采用气相色谱仪进行分析;实验结果表明,敌敌畏、特丁硫磷、甲基硫环磷、马拉硫磷 4 种有机磷标准溶液在 0.04~0.5 ng 范围内有良好的线性关系, $R^2 > 0.995$,变异系数为 0.5%~2.4%,加标回收率为 86.7%~94.6%.唐一秋等^[29]采用 QuEChERS 前处理方法对样品进行提取净化,通过气相色谱火焰光度检测器对肉类食品中的敌敌畏、乐果、甲基对硫磷、对硫磷、甲拌磷及乙酰甲胺磷 6 种农药进行定性定量分析,该方法线性关系良好($R > 0.998$),回收率为 86.6%~113.8%,相对标准偏差为 0.779%~5.430%,上述 6 种农药的检出限均小于标准要求的检出限.

通过乙腈提取、QuEChERS 法等不同方式对不同类型样品进行预处理,采用气相色谱法测定果蔬、肉类中多种有机磷农药残留含量,方法的检测精度高、重复性好.

2.2 气相色谱-质谱法

气相色谱-质谱法(GC-MS)和气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)既具有气相色谱的高分离性能,又具有质谱准确确定化合物结构的特点,其高灵敏度和良好的定性效果使该方法在食品中有机磷农药残留量的分析领域得到了广泛的应用^[30].

宋鑫等^[31]采用气相色谱-质谱法检测了蔬菜中 17 种有机磷类农药的残留.样品经乙腈提取,经氨基(Carb/NH₂)固相萃取柱净化浓缩,选择离子扫描模式监测目标化合物的特征离子进行定性定量分析.检测结果表明:17 种化合物在检测的范围内线性关系良好,检出限为 0.001~0.020 mg/kg,回收率为 66.4%~99.3%,相对标准偏差为 1.05%~6.81%.该方法灵敏度高、特异性好,适用于蔬菜中有机磷类农药的快速测定.刘会双等^[32]采用凝胶色谱技术净化和气相色谱-串联质谱法同时测定干辣椒中常用有机磷农药的残留,样品采用乙腈-水提取,经凝胶色谱仪净化,以环己烷:乙酸乙酯(1:1)作为洗脱溶剂,再经过石墨化炭黑-氨基固相萃取柱净化,以气相色谱-质谱联用仪(电子轰击离子源)检测.研究结果表明:在添加水平为 0.05~0.5 mg/kg 下,样品最低检出限为 0.01~0.05 mg/kg,平均回收率为 71.6%~116.4%,相对标准偏差在 2.3%~10.8%之间.该方法采用凝胶色谱与固相萃取柱结合的净化方法,所需试剂量较小,净化效率高,全过程基本自动化,减少了外界因素可能带来的干扰,同时降低了色谱柱及检测器的维护成本.崔如玉等^[33]建立了气相色谱-质谱联用技术分析蔬菜、谷物中甲胺磷等 16 种有机磷农药残留的检测方法.样品用乙腈提取,采用 QuEChERS 处理方法进行前处理,用气相色谱-质谱联用多反应监测仪检测,16 种有机磷农药都在 15 min 内流出,分离度良好,在 0.025~0.4 mg/kg 范围内线性良好,加标回收率在 75.9%~126.9%之间,相对标准偏差小于 8.5%,分离时间短、灵敏度高、选择性好.

毛雪金^[34]以微孔 UiO-66 为吸附剂建立了一种新型分散固相萃取(d-SPE)方法,结合气相色谱-质谱进行分析检测.由于 UiO-66 微孔结构可以通过尺寸筛分作用有效排阻样品中的大部分干扰物,可直接用于从蔬菜、食用油粗提取物中分离富集目标农药,不需要进一步的净化步骤.马葱^[35]把分子印迹技术应用用于有机磷农药残留检测,建立了基于分子印迹技术和气相色谱-质谱联用的有机磷农药检测方法,分别以敌百虫、二甲基硫代磷酸酯和氯代磷酸二苯酯为虚拟模板合成分子印迹聚合物,建立了三种分子印迹固相萃取-气相色谱质谱(MISPE-GC-MS)法.采用该方法测定玉米等样品中常用的有机磷农药,均具有较好的效果.

气相色谱-质谱法结合了气相色谱的高分离效能和质谱的高定性能力,农药中含有的化合物种类较多,这种联合检测方法能够对样品的有机磷农药残留种类和含量根据标准物质的信息进行分析和判断,因具有

综合优势而得到广泛应用。

2.3 高效液相色谱-串联质谱法

高效液相色谱法(HPLC)是以液体为流动相,采用高压输液系统,将具有不同极性的溶剂、缓冲液等流动相泵入装有固定相的色谱柱,利用物质在固定相和流动相中吸附或分配系数的差异进行分离,分离后的各成分进入检测器进行检测,从而对样品中可能存在的有机磷农药进行分析。在实际操作中,液相色谱法不仅能自动化操作,而且还能对不易汽化、稳定性差、分子量大的离子型农药进行分析,且具有更好的灵敏度。与气相色谱法相比,高效液相色谱法检测农药残留由于可适用于热稳定性低的物质,因此应用范围更加广泛。侯秀丹等^[36]以氧化石墨烯气凝胶三维纳米材料作为固相萃取的吸附剂,采用高效液相色谱对食品中的辛硫磷、双硫磷、倍硫磷等进行检测分析。测定线性范围较宽,为2~200 μg/L,线性相关系数 $R^2 \geq 0.9949$,检出限为0.2~0.5 μg/L,满足我国和其他国家限定标准的检测。

高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)集高效分离和多组分定性、定量分析于一体,对高沸点、不挥发和热不稳定化合物的分离和鉴定具有独特优势,成为近年来农药残留分析重要的检测技术之一。高效液相色谱-串联质谱法用于有机磷农药检测的研究实例见表2,对不同类型食品中有机磷检测结果表明,该方法灵敏度高、准确度高、重现性好,适用于微量分析。

表2 高效液相色谱-串联质谱法有机磷检测实例

样品	提取方法	检测农药种类及方法验证参数	文献及发表年份
韭菜	QuEChERS前处理	16种,线性范围:0.5~20 ng/mL,相关系数:0.991~0.999,回收率:71.23%~100.37%	[37](2016)
保健食品	分散型固相萃取	15种,线性范围:0.001~0.1 μg/mL,相关系数: $R \geq 0.993$,检出限:0.8~24.6 μg/kg,加标回收率:82.7%~113.3%,相对标准偏差:2.7%~10.6%	[38](2017)
小麦	乙腈提取,环己烷-乙酸乙酯(1+1)稀释后经凝胶渗透色谱仪净化	11种,线性范围:0.01~1.0 μg/mL,相关系数: $R^2 \geq 0.99$,检出限:0.0004~0.0141 μg/mL,加标回收率:65.0%~120.0%,相对标准偏差:0.24%~8.34%	[39](2018)
果蔬	固相萃取	26种,线性相关系数: $R^2 \geq 0.995$,检出限:0.1762~1.3550 μg/kg,加标回收率:60.1%~116.5%,相对标准偏差:0.2%~12.7%($n=6$)	[40](2019)
果蔬	基于磁性共轭微孔聚合物的磁固相萃取	检出限:0.12~5.0 ng/kg,加标回收率:80.8%~125%,相对标准偏差:小于6%($n=5$)	[41](2020)
水	固相萃取	16种,线性范围:1~100 μg/L,相关系数: $R^2 \geq 0.991$,检出限:0.004~0.238 ng/L,平均回收率:55.5%~109.7%,相对标准偏差:2.0%~13.9%	[42](2021)

在有机磷农药残留检测仪器分析方法中,气相色谱-串联质谱法和高效液相色谱-串联质谱法是近些年来食品中农药残留检测方法的发展趋势和方向,也是针对上百种农药残留的多残留检测技术。

3 有机磷农药检测的快速分析方法

仪器分析方法虽然灵敏度高、准确性好,但是不适合现场检测,开发快速、简便、有效的分析方法对于提高检测效率具有重要的意义^[43]。快速检测技术包括酶抑制法、电化学传感器法和荧光分析法等。

3.1 酶抑制法

酶抑制法是利用有机磷农药的毒性机理建立起来的一套快速新型检测方法,其基本原理是利用乙酰胆碱酯酶的活性会受到有机磷农药的抑制,同时其抑制率与农药的浓度具有一定的相关性这一性质,通过在酶促反应时加入底物和显色剂,根据由于农药对酶的抑制作用而引起的显色剂颜色变化,判断测试样品是否存在农药残留,进而计算其残留量^[44-45]。目前利用酶抑制法原理开发出的残留农药快速检测手段包括速测卡法、酶抑制率法(酶抑制分光光度法)和酶联免疫吸附分析法。

谢俊平等^[46]通过改良酶抑制法,采用速测卡对稻谷样品中有机磷农药的最低检出限进行试验。结果表明,大部分有机磷农药的检测灵敏度在0.01~2.0 mg/kg之间,速测卡与气相色谱法阴性符合率为99.5%,阳性符合率为84.6%,5个批次的速测卡显色结果基本一致,批次间重复性较好。黄欢等^[47]主要利用微生物

乙酰胆碱酯酶抑制法开展蔬菜农药残留检测,选用 5 种有机磷农药对乙酰胆碱酯酶的抑制作用进行了研究.在酶促反应最佳条件下,农药浓度在 0.1~20 ppm 的范围内,农药对乙酰胆碱酯酶的抑制率随浓度的升高而增大.该方法适合检测食品中有机磷农药的残留.

酶联免疫吸附分析法是把抗原抗体的特异反应与酶的高效催化作用结合在一起塑造的免疫分析方法.邢玮玮等^[48]应用酶联免疫吸附分析法测定食品中有机磷农药残留,构建了内吸磷和乐果测定的标准工作曲线,结果表明该方法测定有机磷农药线性关系良好,测定结果和实际接近,方法实用性强.王文珺等^[49]建立了一种增强酶抑制法快速检测谷物中有机磷农药残留的方法,使用丁酰胆碱酯酶作为催化酶、乙醇作为提取剂、建立了对硫磷等 4 种有机磷农药检测的标准曲线,线性相关系数 $R^2 > 0.98$,4 种有机磷农药的抑制中浓度(IC50)分别为 0.01,0.11,0.16 和 0.03 $\mu\text{g/L}$,能够满足硫代磷酸酯类农药在不同谷物中的安全残留限量的检测需求,对 200 个不同来源谷物样本的分析结果表明,检测结果与气相色谱法符合率可达 98%.

酶抑制法相比于仪器分析方法,操作简便、检测速度快,特别适合大批样品的现场检测和筛选检测,但和仪器分析方法相比,灵敏度较差,且对于各类不同有机磷农药检测的灵敏度有一定差异,还需要在提高重复性以及回收率方面加强研究.

3.2 电化学传感器法

用于检测有机磷农药的电化学传感器包括酶抑制型、非酶抑制型、抗体型及核酸适配体型^[50].酶抑制型电化学传感器法是利用酶抑制法原理,将待测物质置于电化学反应池中,测其电流、电位、电量等电化学性质的变化,对组分进行定性和定量分析的方法^[51],具有响应快速、灵敏度高、操作简单、仪器便宜等优点.

Zheng 等^[52]基于离子液体功能化石墨烯(Ionic liquid graphene, IL-GR)和聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA),成功开发了一种高灵敏度、高稳定性的乙酰胆碱酯酶生物传感器,用于检测有机磷农药. IL-GR-PVA 纳米复合材料具有良好的导电性和生物相容性,为乙酰胆碱酯酶的粘附提供了极为亲水的表面.以甲拌磷为模型化合物,优化了有机磷农药检测的条件,在 $1.0 \times 10^{-14} \sim 1.0 \times 10^{-9}$ m 范围内,抑制率(I%)与甲拌磷浓度对数呈线性关系.林京宇等^[53]构建了一种基于金纳米花及金属有机框架(metal organic framework, MOF)固定乙酰胆碱酯酶的电化学生物传感器,并用于草甘膦的高灵敏检测.该方法基于草甘膦对乙酰胆碱酯酶催化碘化硫代乙酰胆碱水解的抑制作用,采用伏安法间接测定草甘膦.在 $5.0 \times 10^{-16} \sim 1.0 \times 10^{-10}$ mol/L 浓度范围内呈良好的线性关系,检出限为 1.3×10^{-16} mol/L($S/N=3$).此方法克服了常规 MOF 固定酶方法中酶固载量低、易聚集、活性差以及 MOF 本身导电性差等缺点,具有高的灵敏度.

光电化学 DNA 生物分析技术将 DNA 生物技术、光电化学传感技术相结合发展而来,具有特异性好、灵敏度高、操作便捷等优点.程昱^[54]将信号增强型光电化学 DNA 传感器用于食品中有机磷农药残留的检测,设计信号放大技术用于构建新型的光电化学生物传感器,以马拉硫磷为检测目标,建立了基于催化银离子原位形成银纳米粒子的信号放大的光电化学适体传感的检测方案,在 5 pg/mL~5 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内,马拉硫磷浓度的对数与光电流值的响应存在线性相关性,检测限为 0.25 pg/mL.构建的光电化学 DNA 生物传感平台对马拉硫磷的检测表现出较高的灵敏度、良好的选择性及优良的稳定性.陆伽颀等^[55]将脱氧核酶(DNAzyme)和 6-羧基荧光素标记的底物链共修饰的金纳米粒子负载于 MnO_2 纳米片上,构建了一种自驱动 DNA 分子机器,用于有机磷农药敌敌畏的检测,线性范围为 5~500 $\mu\text{g/L}$,检出限为 3.62 $\mu\text{g/L}$ (3σ).

电化学生物传感器检测简单、快速,灵敏度高、抗干扰性强,由于其微型化而便于携带,能够弥补色谱分析的不足,在农药残留分析中将具有巨大的应用潜力和良好的发展前景.

3.3 荧光分析法

荧光分析法是指利用某些物质在紫外光照射下产生荧光的特性及其强度进行物质定性和定量分析的方法,此法灵敏度高,检出限低^[56].胡超琼等^[57]建立了一种磁分离辅助荧光分析检测有机磷农药的方法,以 Fe_3O_4 @聚吡咯纳米粒子作为荧光猝灭剂,利用 6-羧基荧光素标记适配体 S4-29 广谱性识别有机磷农药的特性,建立磁分离辅助荧光分析法检测砂糖橘中 3 种有机磷农药.优化条件下甲拌磷、氧化乐果、丙溴磷 3 种有机磷农药的检出限分别为 4.17×10^{-4} , 2.77×10^{-4} , 4.67×10^{-4} $\mu\text{g/kg}$,回收率为 79.94%~108.00%,相对标准偏差为 3.05%~7.39%.荧光分析法进行有机磷农药残留检测高效、灵活,但是该方法发展起步较晚,在实际样品检测应用过程中还存在一定的不足,需要进一步改进与完善.

4 结语与展望

有机磷农药作为一类高效杀虫剂、除草剂,被广泛地用于农业生产中.随着《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》不断更新迭代,对有机磷农药残留限量的要求越来越完善,检测食品中有机磷农药的残留量的方法和标准也在不断发展.

在样品前处理方法中,QuEChERS方法通过对提取剂、吸水剂、缓冲盐、吸附剂的选择不断优化,因其简单、便捷、迅速等特点,成为食品中农药残留检测前处理方法的新趋势.不同的检测方法各有其适用性,其中气相色谱法和高效液相色谱法及其联用技术适用于在有机磷农药检测中要求检测灵敏度高、定量分析有较高准确度以及选择性高的情况,但气相色谱法不适用于所测有机磷农药具有很强的极性和热不稳定性等情况,并且色谱方法检测不适于大量样品的筛选.在仪器分析方法中,气相色谱-串联质谱法和高效液相色谱-串联质谱法成为近些年来食品中农药残留检测方法的发展趋势和方向.在快速检测方法中,酶抑制法适合大批样品的现场检测和筛选检测,但是检测灵敏度不高;电化学传感器法对于样品的前处理要求较低,适用于一些需要快速检测的样品,但是该检测方法的准确性和重复性仍有待于进一步提高,传感器的使用寿命也有待提高;荧光分析法灵敏度高,选择性强,使用简便,但应用范围小.

目前,有机磷农药的测定方法多种多样,不同方法各有优势,也存在一些不足,需要根据检测需求进行选择,或多种方法配合,博采众长,并对现有方法的不足积极改进.目前有机磷农药检测技术正在向微量化、快速可操作化方向发展,相信在不久的将来相关领域的研究者一定能够在科学研究中发现更为灵敏、简便的检测方法.

参考文献:

- [1] Pope C N. Organophosphorus pesticides: Do they all have the same mechanism of toxicity? [J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part B*, 1999, 2(2): 161-181.
- [2] Kim K H, Kabir E, Jahan S A. Exposure to pesticides and the associated human health effects [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 575(1): 525-535.
- [3] Li F, Yuan Y, Meng P, et al. Probabilistic acute risk assessment of cumulative exposure to organophosphorus and carbamate pesticides from dietary vegetables and fruits in Shanghai populations [J]. *Food Additives and Contaminants Part A-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2017, 34(5): 819-831.
- [4] Cao P, Yang D, Zhu J, et al. Estimated assessment of cumulative dietary exposure to organophosphorus residues from tea infusion in China [J]. *Environmental Health and Preventive Medicine*, 2018, 23(1): 7-16.
- [5] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 中华人民共和国农业农村部, 国家市场监督管理总局. GB 2763—2021, 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S]. 北京: 中国农业出版社, 2021.
- [6] 张冠华, 毕忠泽, 黄海, 等. 食品中农药最大残留限量标准(GB 2763—2021)特点分析及应用[J]. *现代农业*, 2021, 47(6): 90-93.
- [7] 薛丽, 王尚君, 田雨超, 等. 食品中农药最大残留限量标准进展分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(22): 8933-8939.
- [8] 陈岩, 赵洁, 刘雯雯, 等. 我国主要水果农药登记现状及残留限量标准研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(17): 6169-6177.
- [9] 王芳, 李道敏, 李兆周, 等. 食品中有机磷农药残留检测方法的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(9): 3587-3593.
- [10] 杨杰, 陈创钦, 黄文锋, 等. 我国食品中有机磷农药残留检验方法标准现状[J]. *中国卫生检验杂志*, 2021, 31(18): 2297-2300.
- [11] He Z, Wang Y, Wang L, et al. Determination of 255 pesticides in edible vegetable oils using QuEChERS method and gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, 409(4): 1017-1030.
- [12] Michel A, Lehotay S J, Darinka Š, 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]. *Journal of AOAC International*, 2003, 86(2): 412-431.
- [13] 李俊超, 秦学磊, 吴圣江, 等. QuEChERS前处理方法在食品检测中的应用进展[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(24): 206-212.

- [14] Lehotay S J, Son K A, Kwon H, et al. Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(16): 2548-2560.
- [15] 徐国锋, 聂继云, 李海飞, 等. QuEChERS/气相色谱法测定水果中 31 种有机磷农药残留[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(8): 1021-1025.
- [16] 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.
- [17] 邵林, 李福敏, 杨丽芬, 等. QuEChERS-气相色谱法同时测定大米中 10 种有机磷农药残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(11): 2825-2829.
- [18] 王军, 扎西次旦, 黄利英, 等. 基于 N-丙基乙二胺键合硅胶和十八烷基键合硅胶的 QuEChERS-气相色谱-质谱法检测酥油中的 8 种有机磷农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(21): 7360-7364.
- [19] 黄嵩. QuEChERS-GC/MS 联用法检测蔬菜中有机磷农药多残留分析[J]. *食品安全导刊*, 2021, 15(9): 91-92.
- [20] 丁春瑞, 赵丽萍, 谢亚丽. QuEChERS-GC-MS/MS 法检测玫瑰花酱中 10 种有机磷农药残留[J]. *食品工业*, 2021, 42(9): 272-274.
- [21] 王莎莎, 沈习习, 李曼曼, 等. QuEChERS-气相色谱-三重四级杆串联质谱法高通量检测生鲜肉中有机磷农药残留[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(5): 262-267.
- [22] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. SNT4138-2015, 出口水果和蔬菜中敌敌畏、四氯硝基苯、丙线磷等 88 种农药残留的筛选检测 QuEChERS-气相色谱-负化学源质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [23] 黄倩, 何蔓, 陈贝贝, 等. 磁固相萃取-气相色谱-火焰光度检测联用测定果汁中的有机磷农药[J]. *色谱*, 2014, 32(10): 1131-1137.
- [24] 谢美仪, 姜勋, 刘炜婷, 等. 浊点萃取-气相色谱法同时测定 6 种有机磷农药[J]. *分析科学学报*, 2021, 37(5): 675-679.
- [25] 楚耀娟, 张雪娜, 向孝哲, 等. 分子印迹阵列固相微萃取用于检测果蔬中多种有机磷农药残留[J]. *食品科学*, 2021, 42(6): 310-315.
- [26] 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, 38(7): 811-816.
- [27] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 中华人民共和国农业农村部, 国家市场监督管理总局. GB23200. 116-2019, 食品安全国家标准植物源性食品中 90 种有机磷类农药及其代谢物残留量的测定气相色谱法[S]. 北京: 中国农业出版社, 2021.
- [28] 陈丽娥, 董晓尉. 气相色谱检测果蔬中有机磷农药残留方法[J]. *南方农业*, 2017, 11(2): 86-88.
- [29] 唐一秋, 舒跃秀. 气相色谱法测定肉类食品中有机磷类农药残留[J]. *现代食品*, 2019, 25(9): 186-189.
- [30] 邵天时. 气相色谱质谱法检测食品中有机磷农药残留分析[J]. *质量与安全*, 2020, 30(6): 44-45.
- [31] 宋鑫, 王芹, 杭学宇. 气相色谱-质谱法检测蔬菜中有机磷类农药残留[J]. *国际检验医学杂志*, 2016, 37(3): 340-341.
- [32] 刘会双, 冯刚, 刘萍, 等. 气相色谱-质谱法检测干辣椒中常用有机磷和拟除虫菊酯类农药的残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(4): 1498-1503.
- [33] 崔如玉, 李壹, 熊晓辉. 食品中常见有机磷农药残留的气相色谱-质谱检测方法[J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2017, 39(1): 137-144.
- [34] 毛雪金. 果蔬及食用油中有机磷和拟除虫菊酯类农药高效分析新方法研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2020.
- [35] 马葱. 基于分子印迹技术的食品中有机磷农药残留检测方法的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2019.
- [36] 侯秀丹, 于辉, 朱风, 等. 基于氧化石墨烯气凝胶固相萃取柱检测有机磷农药[J]. *色谱*, 2022, 40(1): 10-16.
- [37] 招钰娟, 邓晓华, 甘沛明, 等. 高效液相色谱串联质谱法测定韭菜中 16 种有机磷农药残留[J]. *农业与技术*, 2016, 36(21): 53-57.
- [38] 姜成君, 殷帅, 孟庆玉, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定中草药保健食品中 15 种有机磷和氨基甲酸酯类农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(7): 2495-2501.
- [39] 俞寅, 蒋梅峰, 马宏伟. 高效液相色谱-串联质谱法测定小麦中 11 种有机磷农药残留[J]. *粮食科技与经济*, 2018, 43(5): 58-61.
- [40] 韩洛利, 李柱梅, 朱其从, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中 26 种有机磷农药残留[J]. *化学分析计量*, 2019, 28(2): 102-105.
- [41] 蔡伟秋, 雷皓宇, 胡玉玲, 等. 基于磁性共轭微孔聚合物的超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中 7 种有机磷杀虫剂[J]. *色谱*, 2020, 38(1): 113-119.
- [42] 高振刚, 曾莎莎, 曾鸿鹄, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定水中 16 种有机磷农药残留[J]. *分析科学学报*, 2021, 37(1): 22-28.

- [43] 张少恩, 桑丽雅, 王振国, 等. 有机磷农药快速检测方法的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(9): 2629-2633.
- [44] 赵婉地, 管宁, 高鑫, 等. 有机磷农药酶法快速检测技术的研究进展[J]. 辽宁化工, 2019, 48(1): 86-88.
- [45] Li H, Wu C G, Wang X, et al. Research progress of acetylcholinesterase bioelectrochemical sensor based on carbon nanotube composite material in the detection of organophosphorus pesticides[J]. Chemical Papers, 2022, 76(2): 3285-3302.
- [46] 谢俊平, 陈威, 卢新, 等. 改良酶抑制法快速检测稻谷中有机磷农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(23): 3387-3388.
- [47] 黄欢, 黄敬洲. 微生物酯酶用于检测有机磷农药残留的研究[J]. 企业科技与发展, 2017, 33(6): 68-70.
- [48] 邢玮玮, 陈燕敏. 酶联免疫吸附分析法测定食品中有机磷农药残留[J]. 科技通报, 2018, 34(8): 50-53.
- [49] 王文珺, 叶升锋, 谢艳红, 等. 建立一种增强酶抑制法快速检测谷物中有机磷农药残留[J]. 食品工业科技, 2020, 41(21): 224-229.
- [50] 吴园, 刘珂, 胡玲玲, 等. 化学生物传感器快速检测有机磷农药研究进展[J]. 武汉大学学报(理学版), 2022, 68(4): 347-358.
- [51] Noori J S, Mortensen J, Geto A. Recent development on the electrochemical detection of selected pesticides: A focused review[J]. Sensors, 2020, 20(8): 2221-2237.
- [52] Zheng Y, Liu Z, Zhan H, et al. Development of sensitive acetylcholinesterase biosensor based on functionalized graphene-polyvinyl alcohol nanocomposite for organophosphorus pesticide detection[J]. Analytical Methods, 2015, 7(23): 9977-9983.
- [53] 林京宇, 姜信欣, 余嘉睿, 等. 金属有机框架固定化乙酰胆碱酯酶传感器用于检测草甘膦[J]. 分析化学, 2021, 49(11): 1834-1844.
- [54] 程昱. 信号增强型光电化学 DNA 传感器用于食品中真菌毒素和有机磷农药残留的检测[D]. 南昌: 江西师范大学, 2020.
- [55] 陆伽頔, 叶泰, 徐斐, 等. 基于 DNAzyme 的自驱动 DNA 分子机器检测有机磷农药[J]. 分析化学, 2021, 49(2): 226-236.
- [56] Bian H, Ju Y, Yao H, et al. Multiple kinds of pesticides detection based on back-propagation neural network analysis of fluorescence spectra[J]. IEEE Photonics Journal, 2020, 12(2): 1-9.
- [57] 胡超琼, 王力均, 陶璇, 等. 有机磷农药适配体-磁分离荧光检测方法的建立及应用[J]. 食品科学, 2022, 43(4): 264-269.

Research Progress of Detection Methods of Organophosphorus Pesticides Residues in Food under the Background of the New National Standard

FAN Xiao-zhen, GUO Lin-lin, LIU Bo-jing, ZHANG Cui-hua

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Cangzhou Normal University, Cangzhou,
Hebei 061001, China)

Abstract: While giving full play to the important role of organophosphorus pesticides in ensuring agricultural production, the development of pesticide residue detection technology is the key to strictly controlling food quality and safety. As an important basis for food safety evaluation, National Standards for Food Safety: Maximum Residue Limits for Pesticides in Food has been updated to 2021 version (GB 2763-2021) after continuous revision and improvement. The renewal and iteration of the national standard has also promoted the development of organophosphorus pesticide detection methods. This paper reviewed the research progress of organophosphorus pesticide residue detection in pretreatment methods, instrumental analysis methods and rapid detection methods in recent years. Among sample pretreatment methods, QuEChERS method has become a new trend in the detection of pesticide residues in food because of its simplicity, efficiency and rapidness. Among instrumental analysis methods, LC-MS/MS and GC-MS/MS are the developing trend and direction of pesticide residue detection methods in food in recent years. Among the rapid detection methods, biosensors have high selectivity and are suitable for on-site determination, but there are still problems of insufficient stability and accuracy, which need further research.

Key words: organophosphorus pesticide; residues; pretreatment; instrumental analysis; fast detection

[责任编辑: 武玉琳]

河北省自然科学基金项目主持人郭琳琳简介

郭琳琳(1979-),女,河北东光人,工学博士,沧州师范学院化学与化工系副教授。2004年硕士毕业于河北理工大学材料科学与工程系,同年入职沧州师专化学系工作,2014年作为教育部资助青年骨干教师访问学者到天津大学材料科学与工程学院访学进修,2021年获天津大学材料专业工学博士学位。先后荣获沧州师范学院“科研工作先进个人”“三八红旗手”“师院榜样”等荣誉称号,为河北省“三三三人才工程”第三层次人选,河北省女科技工作者协会会员。



教学方面,郭琳琳老师先后承担化学与化工系多门专业课和实验课的教学工作,工作中认真钻研教学方法,更新教学理念,潜心教学研究。坚持终身学习理念,不断提高业务能力、教育教学质量和师德修养,连续多次获评校级“优秀教案”和“优秀课件”,多次获师德考核优秀、教学质量考核优秀。她注重学生的全面发展,引导学生树立正确的人生观和价值观,确立以“学生为主体”“培养学生主动发展”的教学思想。指导学生参加第十一届“华文杯”师范院校化学学科教学设计和教学能力测试分获二等奖。作为河北省一流本科立项建设课程《仪器分析》的主讲教师之一,积极推进课程建设和基层教学组织建设,《仪器分析》课程获批第一批校级课程思政示范课程,课程组被评为河北省优秀基层教学组织。深入开展教学研究,以第一作者在《化学教育》等期刊发表教研论文4篇,课题“一流课程建设背景下仪器分析课程融入思政教学研究”于2022年获河北省高等教育教学改革研究与实践项目立项。

科研方面,郭琳琳老师砥砺前行、不断突破,努力提高科研水平。2016年以来,主持完成河北省科技厅、河北省教育厅等课题5项,以第一作者发表核心期刊以上论文13篇,其中SCI一区论文1篇、二区论文2篇,EI检索论文3篇,核心期刊论文7篇,累计被引60余次。关于化工固废资源化利用的科研成果得到了相关领域企业的关注,获得良好的社会效益和较大社会影响力,曾被河北省科学技术协会官网报道。在高温防隔热材料研究方面,参与天津大学刘家臣教授主持的多项国家自然科学基金和国家重点研发计划的项目研究,负责部分实验设计与实施,取得了满意的研究结果,所发表的相关论文为项目顺利完成提供了有力支撑。

郭琳琳老师主要从事辐射式防热涂层的设计、性能优化和相关机理的研究。2021年申报课题“溶胶基辐射式防热涂层的设计及性能研究”获沧州师范学院校内科研基金重点项目资助,2022年申报课题“柔性辐射式防热涂层多层鳞片状仿生结构设计及柔性机理”获河北省自然科学基金面上项目立项。辐射式热防护系统是目前航天飞行器采用的主流热防护方式,随着航天工业的发展,高温长时有氧的服役环境对防热材料提出了越来越严苛的性能要求。前期研究已经在刚性莫来石纤维隔热瓦基体上制备了溶胶基辐射式防热涂层,揭示了溶胶基涂层用于刚性隔热瓦基体的高温粘结机理和应用潜力。后续的进一步研究将围绕柔性热防护系统展开,从组分调控和结构设计角度出发,突破现有柔性辐射式热防护系统的耐温瓶颈,以期作为柔性辐射式防热涂层的设计和综合性能调控提供重要的科学依据。

(化学与化工系供稿 冉德峰摄影)