

果蔬中有机磷农药残留检测方法研究进展

Research progress on detection methods for organophosphorus pesticide in fruits and vegetables

张亚佳 李忠海

ZHANG Ya-jia LI Zhong-hai

(中南林业科技大学食品科学与工程学院, 湖南长沙 410004)

(College of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha, Hunan 410004, China)

摘要:目前有机磷类农药在农业生产中仍然应用广泛,有机磷类农药及其代谢产物对人体有较严重的毒害作用。文章综述近年来国内外在果蔬中有机磷农药残留分析检测技术的应用及研究进展,并对有机磷类农药残留检测技术的发展前景进行展望。

关键词:果蔬;有机磷农药;残留;检测方法

Abstract: The organophosphorus pesticide is still widely used in agricultural production, organophosphorus pesticide and its metabolites have more severe toxic to the human body. This paper details the organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables analysis detection technology at home and abroad, and the prospect on the development of organophosphorus pesticide residue detection was discussed.

Keywords: fruits and vegetables; organophosphorus pesticide; residual; detection methods;

有机磷类农药(organophosphorus pesticides, OPPs)是当前使用最广泛的三类农药之一,具有高效、广谱等特点,被广泛应用于农业生产中,其杀虫作用机制是抑制昆虫胆碱酯酶的活性^[1]。有机磷农药的大量使用对人类、动物和环境造成了极大的危害^[2]。食品质量安全问题特别是农副产品中的农药残留问题越来越受到重视,因此各国已对食品中农药残留的检测进行了研究^[3]。2002年中国公布的第199号公告明令禁止在蔬菜、茶叶、水果、中草药材上使用和限制使用的农药共有19种,其中有机磷农药占了95%以上^[4]。虽然中国对有机磷农药在果蔬上的使用早已明令禁止,但实际检测中仍然能够检测到高毒甚至剧毒的有机磷农药^[5]。文章

主要阐述国内外近几年对有机磷农药残留检测技术的研究成果。

1 有机磷类农药在果蔬中的残留状况及其危害

有机磷农药是广谱杀虫剂,主要有甲胺磷、对硫磷、氧化乐果、甲拌磷等60余种^[6]。研究^[7]表明,农药中毒中85%以上为杀虫剂中毒,其中约80%为有机磷农药中毒,其中以甲胺磷、对硫磷、氧化乐果等为主。有机磷类农药对人的危害作用从低毒到剧毒不等,能抑制乙酰胆碱积聚,引起毒蕈碱样症状、烟碱样症状以及中枢神经系统症状,严重时因肺水肿、脑水肿、呼吸麻痹而死亡。重度急性中毒者还会发生迟发性猝死^[8]。

何丽芳等^[9]分析了最近5年衡阳市蔬菜水果中有机磷农药的残留检测报告,结果表明整体农药超标率在中国平均水平(10%)以下;易承学等^[10]监测分析了镇江市夏季市售蔬菜有机磷农药残留情况,共检测出5种农药残留,其中1种为中国禁用农药甲胺磷;孙中强等^[11]对江西省9个县市的超市和各大农贸市场的蔬菜随机抽样调查,对8类蔬菜中21种农药进行残留量检测,在5月份共采集的150份样品,农药检出率为15.3%,超标率为2.0%。其中绿叶类蔬菜超标率最高,超标农药前3位是水胺硫磷、甲胺磷和克百威。韦江峰等^[12]对2012~2014年某地柑橘类水果有机磷农药使用情况随机抽样检查,试验选择10种高毒类有机磷农药进行分析,结果显示有4种有机磷类农药被检出。

2 有机磷农药的检测方法

有机磷农药的主要检测方法分为光谱法、色谱法和快速检测法三类。其中色谱法应用最为广泛,包括:薄层色谱法、气相色谱法、气相色谱-质谱联用法、高效液相色谱法和液相色谱-质谱联用法。

基金项目:国家科技支撑项目课题(编号:2012BAD29B05)

作者简介:张亚佳,男,中南林业科技大学在读硕士研究生。

通讯作者:李忠海(1954-),男,中南林业科技大学教授,博士生导师。E-mail: lizh11@163.com

收稿日期:2015-12-19

2.1 光谱法

光谱法主要包括红外光谱法(IR)、原子荧光光谱法(AFS)和紫外—可见光谱法(UV-Vis),是农药残留检测的常用检测方法,根据特殊的显色剂与有机磷农药中的某些官能团或者水解产物发生化学反应,产生具有特定波长的颜色这一原理对物质进行定量分析及定性检测^[13]。Jitraporn等^[14]研究了表面增强拉曼光谱技术检测地虫磷残留的最佳测定条件,其检测限为10 mg/L。沈飞等^[15]利用红外光谱法对辛硫磷进行定量检测,结果显示硅胶作为待测样品的吸附剂,能够显著降低红外光谱技术的检出限,可达到7.5 mg/L。

季仁东等^[16]根据有机物受激发射荧光的原理,研究吡虫啉的荧光特性,用原子荧光光谱仪对苹果汁中吡虫啉残留进行了测定,并得到了苹果汁中吡虫啉含量的预测模型,其预测准确率大于90%,决定系数可达到0.9967。陈丹萍等^[17]利用化学发光技术,优化了紫外—可见吸收光谱技术,对蔬菜中丙森锌等农药残留进行检测,分析了吸光度与丙森锌农药含量的关系,拟合系数达到0.99以上,误差小于0.0003,预测准确率大于89%。这些试验中,样品不需要前处理,具有简便快速的优点。光谱法可对有机磷农药进行快速检测,可以省去繁琐的前处理过程,因此检测时间较短;所需要的设备相对简单,可及时对市场上果蔬的有机磷农药残留情况进行监控。其缺点是灵敏度不高,需要其他检测方法协同才能实现同时检测多种不同类型的农药残留^[18]。

2.2 色谱法

2.2.1 薄层色谱法 薄层色谱法(TLC)是利用被检测样品经提取、纯化和浓缩后在薄层硅胶板上分离,显色后与标准有机磷农药比较来定性,用薄层扫描仪定量的检测方法^[19]。Li Ling等^[20-21]将有机磷农药薄层色谱溴酚蓝显色法进行改进,利用薄层色谱溴酚蓝—柠檬酸显色,对大白菜等果蔬中的对硫磷、杀螟松、乐果和马拉硫磷等有机磷农药进行检测,结果显示对硫磷、杀螟松的比移值(R_f)分别为0.75,0.62;对硫磷的最低检出限为10 $\mu\text{g/L}$,加标回收率为81.06%~86.25%。薄层色谱法显色反应类型较多,可以对市场上的蔬菜中有机磷农药残留进行快速的定性检测^[22],经济、简单、快速,可同时分析多个样品;但在实际样品中农药成分较复杂,有机磷农药含量偏低时,其检测灵敏度和准确度均不够。

2.2.2 气相色谱法 通常沸点约在500 $^{\circ}\text{C}$ 以下,相对分子质量不高于400,受热易气化,热稳定性好的有机磷农药,均可以用气相色谱法(GC)分离和分析^[23]。气相色谱法是将处理后的有机磷农药注入气相色谱柱,程序升温气化使有机磷农药固相分离,用不同的检测器扫描绘制出气相色谱图,再通过物质的保留时间定性,峰高与标准曲线对照来定量^[24]。该法具有操作简便、分析速度快、分离效能高、灵敏度和准确度高、应用范围广及可同时分析多种组分等优点;但仪器价格高昂,还需要专业技术人员^[25]。气相色谱一般需要配合火焰光度检测器(FPD)、氢火焰检测器(FID)、电子捕获检测器(ECD)、热离子检测器(NPD)等使用。

齐强等^[26]建立改良 QuEChERS—气相色谱法配备火焰

光度检测器测定苹果中7种有机磷类农药残留,该方法以乙腈为萃取剂,氮吹浓缩后用GC—FPD定性,以外标法定量。结果表明:被检测的7种有机磷类农药的平均回收率在84.36%~114.52%,方法的最低检出限为0.02 mg/kg,线性系数大于0.995。火焰光度检测器的缺点是容易灭火,被测组分的响应值会受到外部干扰而降低,甚至没有响应,优点是定量分析的结果较准确,回收率较高^[27]。南京熙等^[28]利用气流式微注射萃取—气相色谱结合氢火焰检测器测定蔬菜中有机磷农药残留,样品经过乙酸乙酯的超声提取,气流式微注射萃取仪净化和富集,以气相色谱的选择监控梨子模式进行定量检测。结果显示,全部28种农药线性相关系数 ≥ 0.99 ,在各自的线性范围内线性关系较好,检出限为0.3~1.2 $\mu\text{g/kg}$,加标回收率为80.2%~122.6%。氢火焰检测器的缺点是易受到污染,升温时间较长^[29]。电子捕获检测器对农药检测的灵敏度远不如氢火焰检测器和氮磷检测器,所以应用较少^[30]。张潜等^[31]采用液—液萃取—气相色谱法检测水样中的有机磷农药残留,用液—液萃取法对样本进行预处理,然后调节样本pH、离子强度等优化前处理条件,通过电子捕获检测器检测样本。被检测的5种有机磷农药加标回收率在71.1%~99.2%,检出限在1.0~10 ng/L。文献^[30]中还提到,电子捕获检测器对有机磷农药检测的灵敏度不高,因此应用较少。Beatriz等^[32]采取气相色谱和基质固相分散萃取技术联用方法,使用氮磷检测器,对蔬菜中的甲基对硫磷和毒死蜱等9种有机磷农药进行检测,最低检出限为0.1~0.6 ng/kg,加标回收率大于70%。氮磷检测器对含有氮、磷的有机磷农药灵敏度较高,但稳定和预热时间较长,寿命短,易产生干扰峰,影响定性和定量检测^[33]。

2.2.3 气相色谱—质谱联用法 气相色谱—质谱联用技术(GC—MS)是当前农药残留检测的常用方法之一。质谱分析法是将被测样本离子化,通过不同离子在磁场或电场中的运动形式不同,把不同的离子按照不同的质荷比分开,通过质谱提供的信息可以对物质组分进行精确分析^[34],在食品农药残留检测中占有重要地位。气相色谱—质谱联用法能够对多种有机磷类农药进行准确定量检测,确定出其组分和含量;但其灵敏度低于氮磷检测器,目标分析物的分析效率会被样品中高含量组物质所降低,干扰目标物质的检测,且检出限较高^[35]。

Wong Jing-wang等^[36]采用GC—MS检测不同果蔬中的167种农药残留,用QuEChERS方法进行前处理,再经过分散固相萃取净化,其检测相对标准偏差为2.7%~7.2%,线性系数大于99.9%,效果显著。王海凤等^[37]利用气质联用法测定蔬菜中有机磷农药残留,采用scan方式定性,选择SIM方式定量,优化了色谱条件,使分析时间少于20 min,在0.05~1.00 mg/L内线性关系良好,线性相关系数大于99%,相对标准偏差为1.3%~8.8%,加标回收率为72.6%~94.0%。Cortada等^[38]建立了单点微萃取法,提取水中残留的有机磷农药,此法简单快速,采用气相色谱联用质谱法,检测出水中18种有机磷类农药残留,检出限范围为0.022~0.101 $\mu\text{g/L}$ 。Pereira J等^[39]利用气相色谱质谱联用

技术,选用的检测方式是选择离子监测模式,测定了椰汁中多种有机磷农药残留,方法检测限为 0.12~0.86 $\mu\text{g/L}$,方法快捷,准确度较高。张玉美等^[40]改进了 QuEChERS 法,氮吹浓缩后配合气相色谱质谱法测定蔬菜中 34 种农药残留,结果表明各组线性相关系数在 0.995 4~0.999 8,线性范围为 0.5~5.0 $\mu\text{g/mL}$,相对标准偏差在 13%以内。Chen Hao 等^[41]采用气相色谱质谱联用对蔬菜中的 8 种有机磷农药进行检测,最低检出限范围为 0.03~0.50 ng/kg ,回收率为 88.6%~102.3%。综上所述,采用气质联用的方法进行检测,简单快捷,但回收率有待提高。

2.2.4 高效液相色谱法 高效液相色谱是采用液体(水、乙腈、甲醇等)为流动相,引入气相色谱的理论并改进后发展起来的分析方法。可以对热稳定性差、难气化挥发、极性强的农药如对硫磷等进行检测^[42-43]。近年来采用高灵敏度的检测器并配合计算机使用,很大程度上提高了有机磷农药的检测效率,使高效液相色谱法的应用更加广泛^[44]。

邵金良等^[45]采用基质固相分散萃取技术—高效液相色谱法检测番茄中的 6 种杀虫剂,用乙腈提取待测农药,高速匀浆后经无水硫酸镁和 PSA 净化,进样检测后显示:6 种农药的加标回收率均达到 78.9%~108.3%,相对标准偏差均小于 10.5%。说明该方法灵敏度较高,重现性好,回收率略显不足,但总体上满足农药残留检测的要求。郑春慧等^[46]采用固相萃取—高效液相色谱法检测白菜基质中的 5 种有机磷农药,以聚苯乙烯电纺纳米纤维为固相萃取介质,以固相萃取方法将基质中的有机磷农药富集净化,配合紫外检测器进样检测。结果显示,5 种农药的加标回收率为 69%~99%,检出限为 0.05~0.10 mg/kg 。Xu Zi-xiang 等^[47]采用固相萃取—高效液相色谱法检测食品中的敌敌畏等有机磷农药,固相萃取剂选择的是分子印迹聚合物,检出限可达 94.8 ng/L 。高效液相色谱通常需使用紫外检测器,但多种有机磷农药对紫外线吸收的充分度不够,从而限制了高效液相色谱法的适用范围^[48]。

2.2.5 液相色谱—质谱联用法 液相色谱—质谱联用法(LC—MS)比高效液相色谱法的灵敏度更高,其原理:样本通过液相色谱系统进样,经色谱柱分离后,被分离组分被离子化,根据质荷比分离,分流信号取代原来的离子信号,传递至数据处理系统,依据质谱峰的位置和强度对样本的结构和成分进行分析^[49]。该法具有选择性强,可同时进行定性和定量分析,结果准确等优点,对沸点高,热不稳定的农药残留及复杂基质农药残留检测效果好^[50-53];但对仪器和分析技术都有较高要求,且仪器价格高昂。

晏利芝等^[54]用超高效液相色谱—质谱联用检测了蔬菜中 34 种农药残留,检出限为 0.001~0.010 mg/kg ,加标回收率为 68.7%~116.7%。Arienzo 等^[55]采用分散固相萃取法净化蔬菜基质,之后采用液相色谱—质谱技术分析了 140 多种蔬菜的农药残留量。结果表明,42%的蔬菜基质中检测出农药残留。Xu Zhen-lin 等^[56]结合高效液相色谱—质谱技术及酶联免疫法,在 1 h 内对 40 个样品中的 12 种有机磷农药进行了检测,检出限均为 20 $\mu\text{g/L}$ 。林涛等^[57]采用 QuECh-

ERS 前处理技术,结合超高效液相色谱—串联质谱法测定蔬菜中 41 种农药残留,检出限为 0.004~1.000 $\mu\text{g/kg}$,平均回收率为 74.2%~121.5%。Carneiro 等^[58]采用 QuEChERS 法净化水果基质,采用 HPLC—MS 对水果中的 120 种有机磷等农药残留进行检测分析,结果表明加标回收率为 70%~120%,最低检出限为 0.05 mg/kg ,精密度良好。

2.3 快速检测方法

2.3.1 酶抑制技术 酶抑制技术是一种比较成熟的农药残留快速检测方法。该法操作简单、快速,检测成本低^[59]。但适合该方法的基质和农药种类不多,而且适合的甲胺磷类和氨基甲酸酯类农药,检出限较高,只能半定量检测^[60];而对于一些辛辣型蔬菜,如蒜黄、韭菜等,很容易出现假阳性的检测结果^[61]。

酶抑制法中最常用的是准确度和灵敏度更高的比色法。Naoki Nagatani 等^[62]用比色法对橘子和苹果汁中残留的有机磷农药进行检测,一次测定仅需 1 h,且检测范围较宽,重现性好。邱朝坤等^[63]采用酶抑制法,以鲫鱼肝脏、鱼脑乙酰胆碱酯酶分析 5 种蔬菜中有机磷类农药残留。结果显示,回收率为 85%~120%;除豆角外,5 种蔬菜农药残留均未超标。Alina 等^[64]结合碳纳米材料和乙酰胆碱酯酶,制备出了对毒死蜱等有机磷农药具有较高灵敏度的电化学传感器,检测限达 1.58×10^{-10} mol/L 。

2.3.2 免疫分析法 免疫分析法(IA)是利用抗体可以特异性结合抗原,以抗体为生化检测器,对目标化合物进行定性和定量分析^[65]。其原理是在合适的载体上,未知抗原和酶标限量抗原竞争抗体结合位点形成抗体复合物,而后复合物上的酶催化特定底物,使其氧化水解成另一种带色物质,可通过肉眼观察或分光光度计测定,依此确定是否含有未知抗原及其含量^[66]。免疫分析法灵敏度较高,特异性强,方法准确便捷;但开发时间漫长,抗体的制备有很大难度,开发费用较高,使其应用范围受到限制^[67]。Wang Lei 等^[68]利用亲和素和生物素发生反应生成多酶系统,建立了有机磷农药免疫分析技术。优化条件后,检测限可达 0.024 8 $\mu\text{g/L}$,半抑制浓度为 34.0 $\mu\text{g/L}$,线性关系良好。Qian Guo-liang 等^[69]将毒死蜱和牛血清蛋白,鸡卵清蛋白结合形成抗原,并制备出抗体进行免疫分析,结果显示,在大白菜基质中的加标回收率达到 85.4%~112.2%,检出限为 0.32 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3.3 生物传感器技术 生物传感器技术近几年来发展迅猛,技术日趋成熟。原理是生物传感器的生物敏感元件对生物活性物质或特定化学物质具有可逆响应,通过检测 pH 等化学信号的变化,可以检测出农药残留量^[70]。其无需样品前处理,分析快捷,操作简单,特异性强。但存在着回收率低,重现性差等缺点,只能进行半定量检测,尚无法取代传统的气相色谱等方法^[71]。A. Kumaravel 等检测对硫磷等有机磷农药就使用了纳米银 Nafion 修饰电极,使各浓度农药的响应时间低于 30 s^[72],检出限为 8.67×10^{-8} mol/L ^[73]。伍周玲等^[74]以微晶纤维素为原料制备固化乙酰胆碱酯酶,成功制备出乙酰胆碱酯酶生物传感器,其对检测的线性范围为 0.02~50.00 $\mu\text{g/mL}$,检出限为 7.00 ng/kg ,具有很好的稳定

性和重现性。

3 展望

光谱法、色谱法和快速检测法检测有机磷农药残留各有优劣,如不计成本,应首选高效液相色谱法(HPLC)和气相色谱法(GC);当要求费用较少且快速检测时,可以考虑薄层色谱法(TLC)和光谱法等。近年来研究较多的酶抑制技术、传感器技术和免疫分析法等快速检测方法,操作方便快捷具有相当高的灵敏度,较适合大批样品的分析测定,但快速检测方法开发时间较长,开发费用较高,适用范围相对狭窄。与快速检测法相比,大型检测技术如气相色谱质谱联用和高效液相质谱联用技术均比其它单种技术更具优越性:如灵敏度高、分离效能高、重现性好等。但目前的检测方法仍具有不同程度的局限性:如大型仪器的价格昂贵,前处理复杂,只能进行抽样检测而不能快速检测;快速检测方法适应性差,难以实现定量检测等缺点。未来的发展趋势其一是开发超快速、便携式仪器,如超快速气相色谱仪;其二是继续开发并完善快速检测方法,要实现其精准性,需要发酵学、细胞学和免疫学等学科知识的支撑,促使现代理化分析手段和生物技术的结合,有效提高分析的选择性和灵敏性。另外,生物芯片等新兴技术也有望应用于有机磷农药残留的分析检测中。

参考文献

[1] 吴武杰, 保志娟, 权小菁, 等. 有机磷农药残留检测前处理技术研究进展[J]. 化学分析计量, 2009, 18(4): 88-89.

[2] 林春绵, 胡晓燕, 张安平. 酶抑制法快速检测有机磷农药残留的研究进展[J]. 浙江工业大学学报, 2009, 37(4): 386-391.

[3] 曾家源, 黄俊硕. 有机磷农药检测方法的研究进展[J]. 广东化工, 2015, 42(5): 70-71.

[4] 江英志, 谢桂勉. 有机磷农药多残留检测研究进展[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(17): 9 060-9 061, 9 192.

[5] 朱贺, 纪明山. 农药残留快速检测方法的研究进展[J]. 中国农学通报, 2014, 30(2): 242-250.

[6] 薛平, 史惠娟, 杜利君, 等. 5种基质中19种有机磷农药残留的基质固相分散—气相色谱法测定[J]. 食品科学, 2010, 31(18): 227-231.

[7] 王莉玲, 廖云华, 舒丽萍, 等. 2007—2008年杭州市非生产性急性农药中毒情况分析[J]. 中国预防医学杂志, 2010, 11(4): 379-380.

[8] 林春绵, 胡晓燕, 张安平. 酶抑制法快速检测有机磷农药残留的研究进展[J]. 浙江工业大学学报, 2009, 37(4): 386-391.

[9] 何丽芳, 王芳宇, 邹征. 衡阳市蔬菜水果农药残留现状、原因与对策[J]. 衡阳师范学院学报, 2012, 33(3): 82-85.

[10] 易承学, 徐虹, 蒲彦利, 等. 2014年镇江市夏季蔬菜农药残留检测分析[J]. 职业与健康, 2015, 31(3): 326-327.

[11] 孙中强, 吉莉丽, 胡美华, 等. 2013年江西省蔬菜中21种农药残留状况调查[J]. 现代预防医学, 2014, 24(41): 4 443-4 444.

[12] 韦江峰, 李翔, 胡支向, 等. 柑橘中有机磷类农药使用调查初探[J]. 农业与技术, 2015, 4(35): 36-37.

[13] 李俊杰, 侯长军, 霍丹群, 等. 有机磷农药快速检测方法与技术进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(1): 19-26.

[14] Vongsvivut Jitraporn, Robertson Evan G, McNaughton Don. Surface-enhanced Raman spectroscopic analysis of fonofos pesticide adsorbed on silver and gold nanoparticles[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2010, 41(10): 1 137-1 148.

[15] 沈飞, 闫战科, 叶尊忠, 等. 近红外光谱分析技术在辛硫磷农药残留检测中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(9): 2 421-2 424.

[16] 季仁东, 赵志敏, 张林, 等. 苹果汁中吡虫啉农药残留荧光检测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 12(6): 668-671.

[17] 陈丹萍, 王乐新, 高天祯. 蔬菜中丙森锌农药残留的吸收光谱检测[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(12): 130-131.

[18] 杜鹃. 果蔬中有机磷农药残留检测方法的研究进展[J]. 广东化工, 2012, 39(9): 153-155.

[19] Cao Hai-qun, Yue Yong-de, Hua Ri-mao, et al. HPTLC determination of imidacloprid, fenitrothion and parathion in Chinese cabbage[J]. J. Planar Chromatogr-Mod TLC, 2005, 18(102): 151-154.

[20] Li Ling, Zhou Shan-shan, Jin Li-xia, et al. Enantiomeric separation for organophosphorus pesticides by high performance liquid chromatography, gas chromatography and capillary electrophoresis and their application in environmental behavior and toxicity assay[J]. Journal of Chromatography B, 2010, 878(17): 1 264-1 276.

[21] Su Rui, Xu Xu, Wang Xing-hua, et al. Determination of organophosphorus pesticides in peanut oil by dispersive solid phase extraction gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography B, 2011, 879(30): 3 423-3 428.

[22] Akkad R, Schwack W. Multi-enzyme inhibition assay for the detection of insecticidal organophosphates and carbamates by high-performance thin-layer chromatography applied to determine enzyme inhibition factors and residues in juice and water samples[J]. Journal of Chromatography B, 2010, 87(15): 1 337-1 345.

[23] 陈道勇, 杨略, 郭嘉, 等. 有机磷农药残留的分析检测及最新研究进展[J]. 中国粮油学报, 2011, 28(11): 7-12.

[24] 陈文强, 彭浩, 邓百万, 等. 气相色谱技术在食品安全检测中的应用[J]. 江苏农业科技, 2009(4): 356-358.

[25] Zhang Shan-qing, Zhao Hui-jun, John R. Development of a quantitative relationship between inhibition percentage and both incubation time and inhibitor concentration for inhibition biosensors-theoretical and practical considerations [J]. Biosens Bioelectron, 2001, 5(16): 1 119-1 121.

[26] 齐强, 黄志仁. 改良 QuEChERS—气相色谱法测定苹果中7种有机磷类农药残留[J]. 广东化工, 2014(19): 67-72.

[27] 刘兰侠, 张燕, 陈翔, 等. CGC-FPD测定生活饮用水中痕量有机磷农药的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2014(5): 644-646.

[28] 南京熙, 毕程程, 金京一, 等. 超声萃取—气流式液相微萃取—气相色谱质谱在线联用快速检测蔬菜中有机磷农药残留[J]. 食品与机械, 2014, 30(5): 72-82.

[29] 王桂才. 油菜籽中有机磷农药多残留分析方法研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2006: 27-29.

[30] Kim D H, Heo G S, Lee D W. Determination of organophosphorus pesticides in wheat flour by supercritical fluid extraction

- and gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection [J]. *Journal of Chromatography*, 1998, 824(1): 63-70.
- [31] 张潜, 高玲, 赖发伟, 等. 电子捕获检测器—气相色谱法测定饮用水中多种有机磷残留[J]. *现代预防医学*, 2007, 34(14): 2 715-2 717.
- [32] Albero B, Sanchez B C, Tadeo J L. Determination of organophosphorus pesticides in fruit juices by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(24): 6 915-6 921.
- [33] 王红章. 气相色谱快速测定土壤中的有机磷农药[J]. *福建地质*, 2012, 10(3): 284-287.
- [34] 武开业. 气相色谱质谱联用仪的原理及分类[J]. *科技视界*, 2009, 12(3): 270.
- [35] 幸红星. 有机磷类农药残留检测技术的应用[J]. *分析测试技术与仪器*, 2012, 18(4): 234-238.
- [36] Wong Jing-wang, Zhang Ke, Tech K, et al. Multiresidue pesticide analysis in fresh produce by capillary gas chromatography-mass spectrometry/selective ion monitoring (GC—MS/SIM) and tandem mass spectrometry(GC—MS/MS) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(10): 5 868-5 883.
- [37] 王海凤, 王俊斌, 刘海学, 等. 气质联用法同时测定果蔬中多种有机磷农药残留[J]. *食品与机械*, 2013, 29(1): 92-94.
- [38] Cortada C, Vidalb L, Tejada S. Determination of organochlorine pesticides in complex matrices by single-drop microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 638(12): 29-35.
- [39] Dos Anjos J P, de Andrade J B. Determination of nineteen pesticides residues (organophosphates, organochlorine, pyrethroids, carbamate, thiocarbamate and strobilurin) in coconut water by SDME/GC—MS[J]. *Microchemical Journal*, 2014, 112(5): 119-126.
- [40] 张玉美, 曾红燕, 罗靖, 等. QuEChERS—气相色谱质谱法检测蔬菜中的 34 种农药残留[J]. *预防医学情报杂志*, 2015, 5(31): 375-377.
- [41] Chen Hao, Chen Rui-wen, Feng Rui. Simultaneous analysis of carbamate and organophosphorus pesticides in water by single-drop microextraction coupled with GC—MS [J]. *Chromatographia*, 2009, 70(1/2): 165-172.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] 陈芳, 杨冰仪, 龙军标, 等. 有机磷农药残留检测的研究进展[J]. *中国卫生检验杂志*, 2007, 17(2): 382-384.
- [45] 邵金良, 刘宏程, 梅文泉, 等. 基质固相分散萃取—HPLC 分析番茄中 6 种农药残留[J]. *食品与机械*, 2013, 29(1): 67-70.
- [46] 郑春慧, 杨立刚, 姚志云, 等. 白菜中有机磷农药的电纺纳米纤维固相萃取—高效液相色谱法测定[J]. *分析测试学报*, 2009, 28(8): 926-930.
- [47] Xu Zi-xiang, Fang Guo-zhen, Wang Shuo. Molecularly imprinted solid phase extraction coupled to high-performance liquid chromatography for determination of trace dichlorvos residues in vegetables[J]. *Food Chemistry*, 2010, 119(2): 845-850.
- [48] Henry K Rotich. 环境中甲基对硫磷、对硫磷和辛硫磷农药残留的 SPE—HPLC 分析[J]. *分析测试学报*, 2002, 21(5): 50-53.
- [49] 甘宾宾, 汤艳荣, 蒋世琼. 高效液相色谱—质谱联用技术在食品安全中的应用及进展[J]. *化工技术与开发*, 2009, 38(12): 33-37.
- [50] Hassjy J. Rapid and simple low density miniaturized homogeneous liquid-liquid extraction and gas chromatography/mass spectrometric determination of pesticide residues in sediment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(1/2/3): 869-871.
- [51] Wang Ying, Jin Hong-yu, Ma Shuang-cheng. Determination of 195 pesticide residues in Chinese herbs by gas chromatography-mass spectrometry using analyte protectants [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1 218(2): 334-342.
- [52] Osman K A, AL-Humaid A I, Al-Rehiyani S M, et al. Estimated daily intake of pesticide residues exposure by vegetables grown in greenhouses in al-qassim Region, Saudi Arabia [J]. *Food Control*, 2011, 22(6): 947-953.
- [53] Kujawski. Levels of 13 multi-class pesticide residues in Polish honeys determined by LC—ESI—MS/MS [J]. *Food Control*, 2011, 22(6): 914-919.
- [54] 晏利芝, 赵永彪, 刘宁, 等. UPLC—MS/MS 法同时测定蔬菜中 34 种农药残留 [J]. *食品研究与开发*, 2015, 36(3): 100-103.
- [55] Arienzo M, Cataldo D, Ferrara L. Pesticide residues in fresh-cut vegetables from integrated pest management by ultra performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. *Food Control*, 2013, 5(31): 108-115.
- [56] Xu Zhen-lin, Deng Hao, Deng Xing-fei, et al. Monitoring of organophosphorus pesticides in vegetables using monoclonal antibody-based direct competitive ELISA followed by HPLC—MS/MS [J]. *Food Chemistry*, 2012, 131(4): 1 569-1 576.
- [57] 林涛, 邵金良, 刘兴勇, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法测定蔬菜中 41 种农药残留 [J]. *色谱*, 2015, 33(3): 235-241.
- [58] Carneiro R P, Oliveira F A S. Development and method validation for determination of 128 pesticides in bananas by modified QuEChERS and UHPLC—MS/MS analysis [J]. *Food Control*, 2013, 33(12): 413-423.
- [59] Campanella L, Bonanni A, Martini E, et al. Determination of triazine pesticides using a new enzyme inhibition tyrosinase OP-EE operating in chloroform [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, 111-112(11): 505-514.
- [60] 吴丽华. 苹果中多种农药残留的分析检测方法研究 [D]. 西安: 陕西师范大学, 2007, 24(5): 33-38.
- [61] 桑园园, 柴丽娜, 魏朝俊, 等. 酶抑制法检测 4 种辛辣蔬菜农药残留假阳性消除的研究 [J]. *中国农学通报*, 2009, 25(11): 60-64.

- 882-887.
- [27] 刘珊珊, 陈季旺, 陈露, 等. 大米镉结合蛋白的凝胶层析纯化及生化性质[J]. 食品安全质量检测学报, 2015(6): 2 269-2 274.
- [28] Blackwell D L, Bean S R. Separation of alcohol soluble sorghum proteins using non-porous cation-exchange columns[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 230(1): 48-53.
- [29] Bean S R, Ioerger B P, Blackwell D L. Separation of kafirins on surface porous reversed-phase high-performance liquid chromatography columns[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 59(1): 85-91.
- [30] Celus I, Brijs K, Delcour J A. The effects of malting and mashing on barley protein extractability[J]. *Journal of Cereal Science*, 2006, 44(2): 203-211.
- [31] 刘宝祥, 朴永哲, 苏政波, 等. 不同国产酿造大麦蛋白质双向电泳差异性分析[J]. 作物杂志, 2013(6): 23-26.
- [32] Rodriquez-Nogales J M, Garcia M C, Marina M L. Development of a perfusion reversed-phase high performance liquid chromatography method for the characterization of maize products using multivariate analysis[J]. *J. Chromatogr. A*, 2006, 104(1): 91-99.
- [33] Rodriquez-Nogales J M, Garcia M C, Marina M L. Monolithic supports for the characterization of commercial maize products based on their chromatographic profile. Application of experimental design and classification techniques[J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2006(54): 1 173-1 179.
- [34] Nieto-Nieto T V, Wang Yi-xiang, Ozimek L, et al. Effects of partial hydrolysis on structure and gelling properties of oat globular proteins[J]. *Food Research International*, 2014(55): 418-425.
- [35] 张晓平, 董银卯, 刘永国, 等. 中空纤维膜分离燕麦蛋白工艺及膜清洗方案[J]. 农业工程学报, 2010, 3(3): 332-340.
- [36] Klose C, Schehl B D, Arendt E K. Fundamental study on protein changes taking place during malting of oats[J]. *Journal of Cereal Science*, 2009, 49(1): 83-91.
- [37] 单树花, 武海丽, 李宗伟, 等. 小米米糠中抗癌细胞增殖活性蛋白的分离纯化[J]. 食品科学, 2013, 34(9): 296-300.
- [38] He Xuan-hui, Liu Hong-zhi, Liu Li, et al. Effects of high pressure on the physicochemical and functional properties of peanut protein isolates[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014 (36): 123-129.
- [39] Bean S R, Bietz J A, Lookhart G L. High-performance capillary electrophoresis of cereal proteins[J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, 814(1): 25-41.
- [40] Castro-Rubio A, García M C, Marina M L. Rapid separation of soybean and cereal (wheat, corn, and rice) proteins in complex mixtures: Application to the selective determination of the soybean protein content in commercial cereal-based products[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 558(1): 28-34.
- [41] Bietz J A. Separation of cereal proteins by reversed-phase high-performance liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 1983(255): 219-238.
- [42] Bean S R, Lookhart G L. Separation of wheat proteins by two-dimensional reversed-phase high-performance liquid chromatography plus free zone capillary electrophoresis 1[J]. *Cereal Chemistry*, 1997(74): 758-765.

(上接第 177 页)

- [62] Nagatani N, Takeuchi A, Hossain M A, et al. Rapid and sensitive visual detection of residual pesticides in food using acetylcholine esterase-based disposable membrane chips[J]. *Food Control*, 2007, 18(8): 914-920.
- [63] 邱朝坤, 刘晓宇, 任红敏, 等. 酶抑制法检测蔬菜中有机磷农药残留[J]. 食品与机械, 2010, 26(2): 40-42.
- [64] Alina C I, Ion I, Alina C, et al. Acetylcholinesterase voltammetric biosensors based on carbon nanostructurechitosan composite material for organophosphate pesticides[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2010, 30: 817-821.
- [65] 武中平, 徐春祥, 高巍, 等. 酶联免疫分析法及其在食品农药残留检测中的应用[J]. 江苏农业科学, 2007(1): 198-201.
- [66] Dalvie M A, Sinanovic E, London L, et al. Cost analysis of ELISA, solid-phase extraction, and solid-phase microextraction for the monitoring of pesticides in water[J]. *Environmental Research*, 2005, 98(1): 143-150.
- [67] Joshi K A, Tang J, Haddon R, et al. A disposable biosensor for organophosphorus herve agents based on carbon nanotubes modified thick film strip electrode[J]. *Electroanalysis*, 2005, 17(1): 54-58.
- [68] Wang Lei, Zhang Li-jie, Li Wei, et al. Determination of organophosphorus pesticides based on biotin-avidin enzyme-linked immunosorbent assay[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 39(3): 346-350.
- [69] Qian Guo-liang, Wang Li-ming, Wu Yun-ru, et al. A monoclonal antibody-based sensitive enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) for the analysis of the organophosphorous pesticides chlorpyrifos-methyl in real samples[J]. *Food Chemistry*, 2009, 117(2): 364-370.
- [70] 韩波, 姚安庆, 王勇, 等. 应用植物酯酶测定农药残留研究进展[J]. 长江大学学报: 自然科学版, 农学卷, 2009, 6(3): 60-65.
- [71] 王莉, 李锋, 姚冰, 等. 以 DTNB 为电子媒介检测农产品中甲拌磷残留的生物传感法的建立[J]. 食品科技, 2010(12): 312-315.
- [72] Kumaravel A, Chandrasekaran M. A novel nanosilver/nafion composite electrode for electrochemical sensing of methyl parathion and parathion[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, 638(2): 231-235.
- [73] Kumaravel A, Chandrasekran M. A biocompatible nano TiO₂/nafion composite modified glassy carbon electrode for the detection of fenitrothion[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, 650(2): 163-170.
- [74] 伍周玲, 燕冰宇, 梁东军, 等. 新型固载酶生物传感器制备及食品中有机磷农药检测[J]. 中国食品学报, 2015, 15(3): 166-173.