

食品中有机磷杀虫剂残留分析方法的研究进展

张媛媛, 赵广华, 葛毅强, 陈芳, 胡小松

(中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京, 100083)

摘 要 对食品中有机磷杀虫剂(organophosphorus pesticides, OPPs)残留分析技术及其进展进行了综述。评述了前处理方法如固相萃取、基体固相分散萃取、超临界流体萃取、加速溶剂萃取、固相微萃取和液相微萃取等技术在分析中的应用。概述了气相色谱、液相色谱及其联用技术、免疫分析技术、超临界流体色谱和毛细管电泳等检测技术用于分析食品中 OPPs 的优势和局限性,并展望了未来该领域研究的发展趋势。

关键词 有机磷杀虫剂, 残留分析, 食品, 综述

有机磷杀虫剂(organophosphorus pesticides, OPPs)是含有 C—P 键或 C—O—P、C—S—P、C—N—P 键的有机化合物,按其结构可分为磷酸酯类、硫代磷酸酯类、磷酸胺类、焦磷酸酯和麟酸酯类五大类。大部分 OPPs 不溶于水,溶于有机溶剂,在中性和酸性条件下稳定,不易水解,在碱性条件下,易水解而失效^[1]。

目前,全世界有机磷农药商品达 300 多种,包括杀虫剂、除草剂、杀菌剂等^[1],其中杀虫剂的使用量约占 70%。研究表明,通过食物链的富集,OPPs 能使动物和人中毒,影响人体内激素的代谢平衡,尤其是影响儿童神经系统的正常发育^[2]。为了保证食品安全,各国政府对食品中 OPPs 残留限量的要求越来越严格,尤以日本最近推出的肯定列表制度为代表,从而加大了检测的难度。

OPPs 残留分析包括样品前处理和检测 2 个环节,本文就其现状和发展方向进行阐述。

1 样品前处理

OPPs 残留分析中样品前处理包括待测物的提取、净化和浓缩 3 个步骤。进行 OPPs 残留分析时,有机溶剂提取是最常用的样品处理方法,常用的有机溶剂为乙腈和丙酮,乙酸乙酯也时有应用。乙腈的优点是很多亲脂性化合物如脂肪、蜡质物等不被萃取;丙酮则既能萃取极性物质,也能萃取非极性物质,而且具有低毒、容易过滤、价格较低等优点,因此,美国分析化学家协会的部分方法中萃取剂已由乙腈改为丙酮。在此基础上,一些辅助萃取手段已应用于样品

提取中,如微波辅助萃取、超声辅助萃取(UAE)等,能够显著提高萃取效率,保护目标成分。

1.1 固相萃取(SPE)

SPE 是目前在残留分析中常用的一种净化手段,由于 OPPs 为非极性到中等极性的化合物,所以一般采用反相 SPE 柱,用键合硅胶反相 C₁₈ 和 C₈ 作柱填料,也有采用多孔苯乙烯-二乙烯基苯共聚物和石墨化炭黑为填料的 SPE 柱。Erney 等人^[3]采用酮-乙腈和二氯甲烷两步提取牛乳和婴儿乳粉中的 29 种 OPPs,再用 C₁₈ 的 SPE 柱净化,采用气相色谱-火焰光度检测器(GC-FPD)检测,取得满意的效果。当 OPPs 浓度为 0.01 mg/kg 时,29 种杀虫剂的回收率为 69%~99%,相对标准偏差(RSD)为 1.0%~9.7%;当 OPPs 浓度为 0.02 mg/kg,29 种杀虫剂中的 24 种杀虫剂的回收率为 64%~103%,RSD 为 1.9%~20.9%。

与传统的液液萃取法(LLE)相比,SPE 具有较高的回收率,能更有效地去除干扰组分,操作简单、方便、易推广。目前已经有很多商品化的 SPE 柱上市,但由于填料量有限,对于杂质较多、杀虫剂残留量高的样品,容易出现“负载”现象,造成回收率偏低。

1.2 基质固相分散(MSPD)

MSPD 技术由美国 Louisiana 州立大学的 Barker 教授于 1989 年首次提出,其基本操作是将试样直接与适量反相填料研磨、混匀,制成半固态装柱淋洗,淋洗液经净化后直接进行色谱分析^[4]。MSPD 将传统样品前处理中的样品均化、组织破碎和提取等步骤一体化,避免了多步骤造成的目标成分损失,有利于提高回收率。

Muccio 等人^[5]利用 MSPD 测定牛乳中 24 种 OPPs 残留。整个样品萃取过程仅需 30 min,无乳化现象,而且洗脱液无需净化,操作简单。除乐果和氧乐果无法检测外,该方法对 22 种 OPPs 的回收率为

第一作者:硕士研究生(陈芳为通讯作者,E-mail:chenfangch@sina.com)。

收稿日期:2006-11-09

72%~109%, RSD 为 1%~19%。Kristenson 等人^[6]利用 MSPD 测定 4 种水果中的 10 种杀虫剂,其中 8 种为 OPPs。实验以正己烷和乙酸乙酯作为淋洗剂,以硅胶键合的 C_{18} 作为吸附剂,其回收率 83%~118%, RSD 为 10%~13%,检测限为 4~90 $\mu\text{g}/\text{kg}$,低于欧盟的最高残留限量。

另外, MSPD 也适用于多残留检测中样品的提取净化。该方法分析时间短,所需样品量少(0.5~1.0 g),有机溶剂用量少(10~15 mL)。MSPD 过程的自动化,则极大地提高了分析效率。

1.3 凝胶渗透色谱(GPC)

GPC 技术是基于体积排阻效应原理而达到分离净化目的。在 OPPs 残留分析中,利用 GPC 能有效地将大分子杂质和小分子 OPPs 分离,尤其适用于净化含类酯的复杂样品。GPC 的凝胶有不同孔径,目前多采用 XAD 系列凝胶,以不同配比的环己烷和乙酸乙酯作为洗脱剂。

1967 年, Ruzicka 等人首次将 GPC 用于蔬菜中 OPPs 残留分析并取得了较好的结果^[7]。此后, GPC 在谷物^[8]、蔬菜和水果^[9]等食品的 OPPs 残留分析中被应用。由于 GPC 的分离原理主要基于分子大小,对于待分离物质的极性要求较低,特别适用于含不同极性 OPPs 样品的多残留分析。尤其是基质比较复杂时, GPC 比 LLE 更有优势,其色谱柱可以连续使用几个月而不影响柱效。另外, GPC 还具有自动化程度高以及较好的回收率等优点。

1.4 超临界流体萃取(SFE)

SFE 是近年来发展较快的一种特殊的分离技术,是利用超临界流体为溶剂对样品中待测组分进行萃取,通常采用 CO_2 作为萃取剂,具有节约溶剂、避免污染、无毒安全等优点。1986 年, Capriel 等^[10]首次将 SFE 用于杀虫剂残留分析,此后有利用超临界 CO_2 萃取草莓^[11]、玉米和小麦^[12]、鸡脂肪、绞细牛肉、猪油^[13]和蜂蜜^[14]等食品中 OPPs 的报道。由于 CO_2 属非极性溶剂,在萃取极性化合物时具有一定的局限性,通常需加入少量改进剂如 NH_3 、 NO_2 和甲醇等极性化合物来改善萃取效果。此外, SFE 只适用于干燥的固态样品,对于含水量较高的食品,可采用无水硫酸钠或硅藻土除去水分;同时,硅藻土还可促进样品分散,提高 SFE 的萃取效率。

目前, SFE 技术已经实现与气相色谱(GC)、高效液相色谱(HPLC)等分析方法的联用^[12],显著提高了分析效率。但 SFE 需要在高压条件下进行,对设备

要求较高,限制了在实际检测中的应用。

1.5 加速溶剂萃取(ASE)

ASE 是利用较高的温度(50~200 $^{\circ}\text{C}$)和压力(10.3~20.6 MPa)来增加溶质的溶解度和扩散效率,从而提高萃取效率,该方法已被美国环境保护局列为固体样品前处理的标准方法之一。目前,在婴儿食品^[15]、蔬菜、水果和果汁^[16]、谷物^[17]等食品中 OPPs 的分析方法中已有研究,但还未见在我国食品中应用的报道。

Obana 等人^[16]采用 ASE 法,用环己烷与丙酮(体积比 1:1)或二氯甲烷与丙酮(体积比 1:1)萃取面粉中 17 种 OPPs,用环己烷+乙酸乙酯(体积比 1:1)萃取葡萄和橙汁中的 19 种 OPPs 残留,萃取条件均为 100 $^{\circ}\text{C}$ 和 10.3 MPa,预热 5 min 后静态萃取 5 min,然后采用 GPC 净化, GC-EPD 检测。结果表明,面粉中除敌敌畏外,其余杀虫剂的回收率均在 83%~115%, RSD<10%,这可能与敌敌畏的蒸汽压较低有关;葡萄和橙汁中除甲胺磷和乙酰甲胺磷外,其余杀虫剂的回收率分别为 82%~105%、51%~110%,这与甲胺磷和乙酰甲胺磷在水中的溶解度较高有关。和传统方法相比, ASE 具有溶剂用量少、萃取时间短、萃取效率高、精确度高、安全、容易实现自动化等优点,而且非常适合半固体、固体样品的处理。另外, ASE 可同时萃取不同极性的多种杀虫剂残留,容易实现多残留分析。但对于水分含量较高的样品,必须使用硅藻土等除去水分,否则,会引起回收率降低^[16,17],尤其用乙酸乙酯作为萃取剂时,较高的萃取温度会使萃取过程产生乳化现象,影响方法的精密度^[16]。

1.6 固相微萃取(SPME)

SPME 是集取样、萃取、富集和进样于一体的无溶剂制样技术,是基于溶质在基质和石英纤维上固化的固定液之间的平衡来实现的^[18]。目前, SPME 主要应用于水样中 OPPs 的检测,在其他食品基质的 OPPs 检测中也有应用。

常用于萃取 OPPs 的固定相涂层有聚二甲基硅氧烷(PDMS)和聚氰酸酯(PACRY)。Jiménez 等人^[19]采用 SPME 分析了蜂蜜中 22 种杀虫剂残留,其中包括甲基内吸磷、对硫磷、毒死蜱等 7 种 OPPs,研究发现。固定相为 100 mL 的 PDMS 回收率最高, RSD 为 9.3%、检测限为 0.004 mg/kg ,且线性范围宽。此外,增加样品稀释倍数可以提高回收率,这一点已在 Simplicio 的研究中被证实^[20]。因此,在用

PDMS 进行农药分析时,可利用蒸馏水稀释样品,以减少基质的负面效应,提高回收率。

由于 SPME 不使用有机溶剂,萃取和净化一步完成,减少了分析过程中目标成分的损失,有利于提高回收率,并且操作简单,选择性强,是一种有前景的样品前处理技术。

1.7 液相微萃取(LPME)

LPME 融合了 LLE 和 SPME 的优点,其基本原理与传统的液液萃取一致,通过被分析物在水相和有机相之间的分配进行萃取富集。

Liang 等人^[21]用动态 LPME-HPLC 测定自来水和湖水中的辛硫磷。结果表明,LPME 对分析物的萃取受有机溶剂种类、液滴大小、搅拌速率、盐效应、pH 值以及温度等因素的影响。在不加 NaCl 的条件下,采用 2.5 mL 己烷萃取样品 30 次,每次萃取 7.5 mL 取时间为 5 s,湖水和自来水中辛硫磷的回收率分别为 92.5 % 和 91.1 %,RSD 分别为 8.7 % 和 5.6 %,效果较好。但 LPME 在其他食品中 OPPs 残留分析中的应用还未见报道,这可能与食品成分复杂,基质影响较大有关。

2 检测方法

2.1 气相色谱法(GC)

GC 是测定 OPPs 的常用方法,在国内外得到广泛使用。在 GC 检测中,选择合适的色谱柱、色谱条件和高灵敏度检测器对于实现 OPPs 残留的准确定量至关重要。由于 OPPs 相对分子质量较大,挥发性较低,通常需要较高的柱温,因此,硅酮聚合物为优选

的固定相^[18];采用程序升温 and 选择性检测器,如电子捕获检测器(ECD)、氮磷检测器(NPD)、火焰光度检测器(FPD)、火焰离子化检测器(FID)、热离子化检测器(TID)和原子激发检测器(AED)等。Torres^[22]对各中检测器的使用频率进行的统计表明,对氮磷具有良好选择性的 NPD 和 FPD 在 OPPs 残留分析中最常用。

2.2 高效液相色谱法(HPLC)

一般而言,GC 的检出限比 HPLC 要高,但对于 GC 不能分析的高沸点或热不稳定的 OPPs, HPLC 可以进行有效的分离检测。在 HPLC 分析中,反相 C₁₈柱或 C₈柱是最常用的,此外,也有采用化学键合相的氨基柱^[23],一些硅胶柱也用于正相 HPLC 分析^[24]。紫外检测器是最常用的 HPLC 的检测器,但对于组分比较复杂的样品,其选择性和灵敏度不是太好,且只能检测对紫外有吸收的成分;荧光检测器的灵敏度高、选择性强,但由于大多数 OPPs 本身不发光,若经衍生化反应又比较麻烦,因此限制了它的应用。由于缺乏高灵敏度且广泛适用的检测器, HPLC 在 OPPs 残留分析中应用不多。

2.3 气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)

GC-MS 既具有气相色谱高分离效能,又具有质谱准确鉴定化合物结构的特点,其高灵敏度和良好的定性效果使其在 OPPs 残留分析中显得尤为重要。近年来,国内外有关 GC-MS 法测定 OPPs 残留分析中的研究很多(见表 1),而且,GC-MS 已经列入我国的国标方法^[25]。

表 1 GC-MS 法测定食品中 OPPs 残留应用

样 品	种类	前处理方法	离子源	扫描模式	检测限	回收率/%	RSD/%	参考文献
葡萄酒	45	SPE	APCI	SIM	0.6~6 mg/L	57~126	0.4~1	26
梨、苹果、橙、和葡萄	7	MSPD	EI	SIM	4~90 μg/kg	83~118	10~13	27
蔬菜、水果	10	LLE/UAE	NCI	SIM	0.12~1 μg/kg	78~126	0.58~14.7	28
橄榄和橄榄油	3	MSPD/LLE	EI	SIM	15~60 μg/kg	93.4~118.4	4.0~4.9	29
小 麦	10	SFE	EI	SIM	4~50 μg/kg	93.8	6.45	12

注:APCI: 大气压化学电离; EI: 电子电离; NCI: 负离子化学电离; SIM: 选择扫描模式。

GC-MS 法测定食品中的 OPPs 具有相对标准偏差较小,操作条件稳定;可实现多残留分析,分离效率高;检测限低,检测灵敏度高等优点。

2.4 液相色谱-质谱联用技术(LC-MS 或 LC-MS/MS)

将 LC 与 MS 联用可以解决 LC 缺乏高灵敏度检测器的问题,也是针对高沸点或热不稳定的 OPPs 残

留分析的有效方法。另外,采用 LC-MS 测定可以简化净化步骤,提高分析效率。

近年的研究中,采用 LC-MS 或 LC-MS/MS 检测食品中 OPPs 残留的研究有很多。Mol 等人^[30]采用 LC-MS/MS 法测定了卷心菜和葡萄中的氧乐果、甲胺磷等六种 OPPs,采用乙酸乙酯萃取,吹干萃取液溶剂,用体积分数 0.5 % 乙酸溶液溶解后直接进样

测定。LC 采用反相 C_{18} 柱, MS 采用 APCI+ 模式。方法的回收率为 80%~101%, $RSD < 11\%$, 检测限为 0.001~0.004 mg/kg。Blasco 等人^[31] 利用 LC-MS 法测定了蜂蜜中的甲基毒死蜱、二嗪磷等 6 种 OPPs。LC 采用反相 C_{18} 柱, 用不同比例的乙醇和水作流动相, 梯度洗脱; MS 采用 APCI-模式, 定量限为 0.04~0.4 mg/kg; RSD 为 5%~9%。

另外, 很多 OPPs 的降解产物或代谢产物都具有高沸点或热不稳定性的特点, 所以在分析 OPPs 代谢产物^[32] 及降解产物^[33] 方面, LC-MS 也发挥着重要作用, 对于研究 OPPs 的降解机理和代谢途径有着重要意义, 同时 LC-MS 可以满足欧盟关于婴儿食品中 OPPs 的最大残留限量包含其代谢物的分析要求。

2.5 酶联免疫分析法(ELISA)

酶联免疫分析法(ELISA)是 OPPs 残留分析中应用最多的免疫分析法, 目前国内外已研制出多种有机磷杀虫剂的 ELISA 试剂盒。

Lee 等人^[34] 合成了二嗪磷的四种半抗原, 选用其中一种与钥孔血蓝蛋白结合作为抗原, 用于制备

单克隆抗体, 利用 ELISA 法测定莠苣和大米中的二嗪磷残留, 回收率分别为 78%~96%、79%~152%; 且该抗体对二嗪磷的代谢物及其他 OPPs 不存在交叉反应。Cho 等人^[35] 合成杀螟硫磷半抗原制备抗体, ELISA 法测定莠苣和大米中的杀螟硫磷, 回收率分别为 84%~116%、100%~121%, 该抗体除甲基对硫磷外, 不与其他 OPPs 发生交叉反应。尽管有关 OPPs 半抗原的合成研究很多, 但多数只针对一种 OPPs, 利用一种抗体进行 OPPs 多残留分析的研究较少。

与色谱法相比, ELISA 法具有快速、简单、节约费用、样品净化简单、技术性要求不高、易于推广等优点, 能满足食品中 OPPs 残留的现场分析要求。由于 OPPs 属于小分子物质, 必须与大分子物质(如蛋白质)联结, 才能用作抗原, 而抗原的开发过程需要投入较多的资金和时间; 而且, 对结构类似的化合物可能有一定程度的交叉反应^[36], 限制了 ELISA 的应用。

2.6 超临界流体色谱(SFC)

SFC 主要作为分离技术, 成为 GC 和 HPLC 技术的补充, 可用于分析热不稳定的 OPPs。Mol 等人^[37] 采用 SFC-NPD 测定洋葱和西红柿中的乐果、马拉硫磷、保棉磷和辛硫磷等 OPPs; Zegers 等人^[38] 报道了 SFC-NPD 测定了莠苣、葡萄和黄瓜中的二嗪磷、敌敌畏等 19 种 OPPs 残留。

采用 SFC 测定 OPPs 残留的优点在于: 分离过程中可以根据需要改变流动相; 检测器可与 GC 和 HPLC 通用^[22]; 前处理步骤简单, 萃取后可直接进样^[38]; 与 HPLC 相比, SFC 的分析速度快 5 倍, 效率也更高^[18]。但是 SFC 法还处于开发阶段, 技术还不完善, 所以在食品中 OPPs 残留分析方面应用较少。

2.7 毛细管电泳(CE)

CE 多运用于测定水中 OPPs 残留^[39], 但在食品中 OPPs 残留分析的研究并不多。CE 测定 OPPs 残留的研究主要集中在电泳条件对分离度的影响方面, 如电解液种类、pH 值、表面活性剂、有机溶剂、温度和电压的影响等^[39]。

Pérez-Ruiz 等人^[40] 采用 SPE 和 LLE, 毛细管胶束电动色谱-UVD 分离测定了水(包括超纯水、自来水和河水)、蔬菜和谷物中的乙酰甲胺磷、甲胺磷、敌敌畏、百治磷和马拉硫磷 5 种 OPPs, 电泳液采用含 75 mmol/L 十二烷基磺酸钠的 20 mmol/L 磷酸盐缓冲液(pH 为 7.5), 该条件下检测限为 7~150 $\mu\text{g/L}$ 。

CE 有着分离度高, 分析速度快的优点, 但由于进样体积小(1~10 nL), 方法的灵敏度相对较差。随着 CE 与其他高灵敏度检测器的联用, CE 在 OPPs 残留分析中将会有更多的研究和应用。

2.8 其他分析方法

除上述分析方法外, 用于食品中 OPPs 残留分析的方法还有很多, 如薄层色谱法^[41]、金属离子催化显色表面皿法^[42]等, 但其灵敏度等需要进一步研究证实。

3 展 望

随着对 OPPs 毒性认识的深入以及人们对食品安全意识的加强, 食品中 OPPs 的残留限量将更加严格, 这将对分析方法的灵敏度提出更高的要求。同时, 食品的多样性和成分的复杂性要求分析方法能减少基质干扰; 对于蔬菜、水果等新鲜产品, 还要求方法快速、灵敏, 实现现场测定。

新发展起来的 SPE、MSPD、ASE、SPME、GPC 和 SFE 等前处理方法具有快速简便的优点, 将被越来越多地关注和应用。但这些方法仍存在问题需要解决, 例如在使用 SPE 时, 根据待测杀虫剂的性质选择合适的 SPE 柱是分析过程中关键; SPE 柱的再生和重复利用也应从降低费用的角度来考虑; 而 SFE 装置价格较高, 且不适于分析含水样品和极性较强的物质; 因此, 寻求广泛适用、操作简单、节约溶

剂、成本低且容易实现自动化的前处理方法仍然是 OPPs 残留分析的重要研究目标。

GC 和 HPLC 是检测 OPPs 的主要手段,为了实现更低的食品中 OPPs 残留检测限以及对降解产物或代谢产物的分析,未来,质谱检测器以及串联质谱检测器将会更多的应用于 OPPs 残留分析中。

参 考 文 献

- 1 朱 坚,汪国权,陈正夫. 食品中危害残留物的现代分析技术[M]. 上海:同济大学出版社,2003. 102~108
- 2 Pehkonen S O, Zhang Q. The degradation of organophosphorus pesticides in natural waters; a critical review[J]. Critical Review in Environmental Science and Technology, 2002, 32(1): 17~72
- 3 Erney D R. Determination of organophosphorus pesticides in whole/chocolate/skim-milk and infant formula using solid-phase extraction with capillary gas chromatography/flame photometric detection[J]. Journal of High Resolution Chromatography, 1995, 18(1): 59~62
- 4 Barker S A. Matrix solid-phase dispersion[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 885 (1~2): 115 ~127
- 5 Di Muccio A, Pelosi P, Camoni I, et al. Selective, solid-matrix dispersion extraction of organophosphate pesticide residues from milk[J]. Journal of Chromatography, 1996, 754(1~2): 497~506
- 6 Kristenson E M, Haverkate E G J, Slooten C J, et al. Miniaturized automated matrix solid-phase dispersion extraction of pesticides in fruit followed by gas chromatographic-mass spectrometric analysis[J]. Journal of Chromatography A, 2001, 917(1~2): 277~286
- 7 李洪波,王绪卿. 凝胶渗透色谱净化技术在含油食物农药残留分析中的应用[J]. 国外医学—卫生学分册, 1991, 18 (1): 22~24
- 8 刘咏梅,王志华,储晓刚. 凝胶渗透色谱净化——气相色谱测定糙米中 7 种常见有机磷农药残留[J]. 农药, 2004, 43(10): 460~462
- 9 Ault J A, Schofield C M, Johnson L D, et al. Automated gel permeation chromatographic preparation of vegetables fruits and crops for organophosphorus pesticides determination utilizing flame photometric detection[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1979, 27(4): 825~828
- 10 Capriel P, Haisch A, Khan S V. Supercritical methanol: an efficacious technique for the extraction bound pesticide residues from soil and plant sample[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1986, 34(1): 70~73
- 11 Nerin C, Batlle R, Cacho J. Determination of pesticides in high-water-content samples by off-line supercritical fluid extraction-gas chromatography-electron-capture detection[J]. Journal of Chromatography A, 1998, 795 (1): 117~124
- 12 Norman K N T, Panton S H W. Supercritical fluid extraction and quantitative determination of organophosphorus pesticide residues in wheat and maize using gas chromatography with flame photometric and mass spectrometric detection[J]. Journal of Chromatography A, 2001, 907(1~2): 247~255
- 13 Nam K S, King J W. Coupled SFE/SFC/GC for the trace analysis of pesticide residues in fatty food samples [J]. Journal of High Resolution Chromatography, 1994, 17(8): 577~582
- 14 Rissato S R, Galhiane M S, Knoll F R N, et al. Supercritical fluid extraction for pesticide multiresidue analysis in honey: determination by gas chromatography with electron-capture and mass spectrometry detection [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1048(1~2): 153~159
- 15 Chuang J C, Hart K, Chang J S, et al. Evaluation of analytical methods for determining pesticides in baby foods and adult duplicate-diet samples [J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 444(1): 87~95
- 16 Obana H, Kikuchi K, Okishashi M, et al. Determination of organophosphorus pesticides in foods using ASE system [J]. The Analyst, 1997, 122(3): 217~220
- 17 Pang G F, Liu Y M, Fan C L, et al. Simultaneous determination of 405 pesticide residues in grain by accelerated solvent extraction then gas chromatography-mass spectrometry or liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, 384(6): 1 366~1 408
- 18 Nollet L M L 著. 袁洪福,褚小立,王艳斌译. 水分析手册 [M]. 北京:中国石化出版社, 2005. 526~565
- 19 Jiménez J J, Bernal J L, Nozal M J, et al. Solid-phase microextraction applied to the analysis of pesticide residues in honey using gas chromatography with electron-capture detection [J]. Journal of Chromatography A, 1998, 829(1~2): 269~277
- 20 Simplicio A L, Boas V L. Validation of a solid-phase microextraction method for the determination of organophosphorus pesticides in fruits and fruit juice[J]. Journal of Chromatography A, 1999, 833(1): 35~42
- 21 Liang P, Xu J, Guo L, et al. Dynamic liquid-phase microextraction with HPLC for the determination of phoxim in water samples [J]. Journal of Separation Science,

- 2006, 29(3): 366~370
- 22 orres C M, Picó Y, Maes J. Determination of pesticide residues in fruit and vegetables[J]. *Journal of Chromatography A*, 1996, 754(1~2): 301~331
 - 23 Molina C, Honing M, Barceló D. Determination of organophosphorus pesticides in water by solid-phase extraction followed by liquid chromatography-high flow pneumatically assisted electrospray mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 1994, 66(24): 4 444~4 449
 - 24 Seiber J N, Glotfelty D E, Lucas A D, et al. Multiresidue by high-performance liquid chromatography-based fractionation and gas-chromatographic determination of trace levels of pesticides in air and in water[J]. *Archives of Environment Contamination and Toxicology*, 1990, 19(4): 583~592
 - 25 GB/T 19648—2005. 水果和蔬菜中 446 种农药多残留测定方法-气相色谱-质谱和液相色谱-串联质谱
 - 26 Wong J W, Webster M G, Halverson C A, et al. Multi-residue pesticide analysis in wines by solid phase extraction and capillary gas chromatography mass spectrometric detection with selective ion monitoring[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(5): 1 148~1 161
 - 27 Obana H, Okimashi M, Akutsu K, et al. Determination of neonicotinoid pesticide residues in vegetables and fruits with solid phase extraction and liquid chromatography mass spectrometry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(9): 2 501~2 505
 - 28 林竹光, 范玉兰, 马玉, 等. 气相色谱-负离子化学电离质谱法分析测定蔬菜水果中有机磷农药的残留[J]. *色谱*, 2006, 24(3): 221~227
 - 29 Ferrer C, Gómez M J, García-Reyes J F, et al. Determination of pesticide residues in olives and olive oil by matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1069(2): 183~194
 - 30 Mol H G J, Dam R C J, Steijger O M. Determination of polar organophosphorus pesticides in vegetables and fruits using liquid chromatography with tandem mass spectrometry; selection of extraction solvent [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1 015(1~2): 119~127
 - 31 Blasco C, Fernández M, Picó Y, et al. Comparison of solid-phase microextraction and stir bar sorptive extraction for determining six organophosphorus insecticides in honey by liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1 031(1~2): 77~85
 - 32 Hernández F, Sancho J V, Pozo O J. An estimation of the exposure to organophosphorus pesticides through the simultaneous determination of their main metabolites in urine by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2004, 808(2): 229~239
 - 33 Konstantinou I K, Albanis T A. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 42(4): 319~335
 - 34 Lee E K, Kim Y J, Park W C, et al. Monoclonal antibody-based enzyme-linked immunosorbent assays for the detection of the organophosphorus insecticide diazinon [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 530(1): 143~153
 - 35 Cho Y A, Seok J A, Lee H S, et al. Synthesis of hap- tens of organophosphorus pesticides and development of immunoassays for fenitrothion [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 522(2): 215~222
 - 36 Jung F, Gee S J, Harrison R O, et al. Use of Immunochemical Techniques for analysis of pesticide[J]. *Journal of Pesticide Science*, 1989, 26(3): 303~317
 - 37 Mol J G J, Zegers B N, Lingeman H, et al. Packed-capillary supercritical fluid chromatography of pesticides using phosphorus-selective detection[J]. *Chromatographia*, 1991, 32(5~6): 203~210
 - 38 Zegers B N, Hogenboom A C, Dekkers S E G, et al. Packed capillary supercritical fluid chromatography of organophosphorus pesticides; Selective detection and applications[J]. *Journal of Microcolumn Separations*, 1994, 6(1): 55~62
 - 39 García-Ruiz C, Álvarez-Llamas G, Puerta á, et al. Enantiomeric separation of organophosphorus pesticides by capillary electrophoresis Application to the determination of malathion in water samples after preconcentration by off-line solid-phase extraction[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 543(1~2): 77~83
 - 40 Pérez-Ruiz T, Martínez-Lozano C, Sanz A, et al. Determination of organophosphorus pesticides in water, vegetables and grain by automated SPE and MEKC[J]. *Chromatographia*, 2005, 61(9~10): 493~498
 - 41 赵建庄, 范志金, 安健, 等. 薄层层析-酶抑制法检测有机磷和氨基甲酸酯类杀虫药剂[J]. *四川师范大学学报(自然科学版)*, 2001, 24(5): 496~498
 - 42 汪世新, 陆自强, 陈丽芳, 等. 速测灵对蔬菜有机磷农药残

Development in Analysis Method of Organophosphorus Pesticide Residues in Food

Zhang Yuanyuan, Zhao Guanghua, Ge Yiqiang, Chen Fang, Hu Xiaosong

(College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

ABSTRACT Analytical techniques for organophosphorus pesticide residues in food and their recent development were reviewed. The application of sample pretreatment techniques such as solid-phase extraction, matrix solid-phase dispersion extraction, supercritical fluid extraction, accelerated solvent extraction, solid phase microextraction and liquid phase microextraction were discussed. The advantages and limitations of gas chromatography and high-performance liquid chromatography and their conjunction with mass spectrometry, capillary electrophoresis, immunoassay techniques and others are summarized. The trend for the future research in this field was also briefly discussed.

Key words organophosphorus pesticide, residues, analysis, food, review

市场动态

2006 年乳业步入转型期呈现三大态势

当前,奶牛业发展步入了转型期,资本和品牌的扩张力越来越强,市场集中度越来越高;劣质奶牛的淘汰步伐加快,奶牛存栏的增长幅度有所下降,但高产奶牛比重上升,奶产量的增长由靠奶牛数量的增长逐步走到靠提高奶牛单产的良好轨道上。

乳品加工企业扩建方兴未艾。大型乳品加工企业完全占据市场竞争的主动,整合、兼并、扩张的步伐明显加快,他们竞争的根本是抢占奶源,与此同时,一些小的地方性乳品加工企业市场份额越来越小,或倒闭或被吞并。

乳品价格战几近疯狂。各地大型超市不时上演乳品价格大战,甚至出现了奶价低于水价现象,不惜亏本销售。如此成就了一批乳业巨头,而对于广大奶农来说却是有害无益。乳品企业被动接受包装材料、运输、营销等费用上涨,唯一可以挤压的就是收购原料奶的价格,或适时缩减产量规避市场风险。

国外鲜奶敲开国门。日本的乳业巨头之一明治乳业公司,在 2006 年末首次将保质期 15 天的巴氏杀菌奶向上海出口。曾经因为时效性国外鲜乳制品不对国内市场构成威胁的认识即将改变。

预计今年鲜奶收购价格会有所升高,因为国家出台的《关于加强液态奶生产经营管理的通知》《巴氏杀菌乳和 UHT 灭菌乳中复原乳的鉴定》以及“禁鲜令”等政令和标准,在实施过程中监管力度会越来越大,有些利用“复原乳”替代原料生产“鲜牛奶”的大企业会转而收购鲜奶,将在一定程度上促使牛奶收购价格上扬。

与其他饲养行业相比,奶牛业是公认的节粮型、经济型、高效型产业,按照当前的养殖成本养殖一头奶牛,产奶量在 4t/年为养殖的盈亏点,只要科学饲养管理和单产水平得到提高,如果具有一定规模,仍是赢利的行业之一。受这 2 年奶牛饲养起伏较大影响,奶牛流通会大幅度减少,奶牛价格预计会小幅上扬。奶牛数量通过自群繁殖,预计会稳步增加,质量会进一步提高。

行业动态

双汇又一大豆分离蛋白生产线投产

杜邦双汇漯河食品有限公司竣工投产仪式在漯河双汇食品城举行。该项目是双汇集团与世界 500 强——美国杜邦公司合作的第二个大豆分离蛋白项目,2005 年 6 月投资兴建,项目总投资达 2 亿元,拥有国内最大的大豆分离蛋白生产线,投产后年产干粉蛋白 2.2 万 t,可基本满足双汇集团肉制品生产需要。

大豆蛋白是一种全面的、高质量的蛋白质,是生产高品质肉制品必需的主要原料之一。该项目的建成投产将结束双汇集团依赖国外进口蛋白维持生产的历史。